

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Pour obtenir le titre de Docteur de l'Université

(mention Sciences)

par

Roland MUXART

QUELQUES RÉACTIONS CHIMIQUES

étudiées à l'aide de la

MÉTHODE DES RADIOINDICATEURS

1957

MUXART (Roland) -
Quelques réactions
chimiques étudiées
à l'aide de la Métho-
de des Radioindica-
teurs.- Paris, Poly-
copie de Goujon, 1951
180 p., fig.

Th. Sc. Doct. Univ.
Paris, 1951, Ser. A.
534, n° 558

MUXART (Roland) -
Quelques réactions
chimiques étudiées
à l'aide de la Métho-
de des Radioindica-
teurs.- Paris, Poly-
copie de Goujon, 1951
180 p., fig.

Th. Sc. Doct. Univ.
Paris, 1951, Ser. A
534, n° 558

MUXART (Roland) -
Quelques réactions
chimiques étudiées à
l'aide de la Méthode
des Radioindicateurs.
Paris, Polycopie de
Goujon, 1951, 180 p. fig.

Th. Sc. Doct. Univ.
Paris, 1951, Ser. A. 534
n° 558

MUXART (Roland). -
Quelques réactions
chimiques étudiées à
l'aide de la Méthode
des Radioindicateurs.
Paris, Polycopie de
Goujon, 1951, 180 p. fig.

Th. Sc. Doct. Univ.
Paris, 1951, Ser. A. 534
n° 558



FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

Doyen M. A. CHATELET

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de physique.
Robert LEVY	T	Physiologie comparée.
Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.
Mme RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE	T	Théories physiques
JOB	T	Chimie générale
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
COMBES	T	Physiologie végétale.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.
PERES	T	Mécanique rationnelle.
HASKSPILL	T	Chimie minérale.
LAUGIER	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT	T	Technique aéronautique.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.)
G. RIBAUD	T	Hautes températures.
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550412_0045

DUPONT	T	Théories chimiques.
VALIRON	T	Calcul différentiel et calcul intégral
BARRABE	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Jacques BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
AUBEL	T	Chimie biologique.
Mme JOLIOT-CURIE	T	Physique générale et Radioactivité
PLANTEFOL	T	Botanique.
CABANNES	T	Recherches physiques.
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés.
PREVOST	T	Chimie organique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Géologie.
ROCARD	T	Physique.
H. CARTAN	T	Mathématiques générales.
SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE	T	Chimie (P.C.B.)
FAVARD		Calcul des probabilités et physique-mathématique.

COULOMB	T	Physique du Globe.
Melle COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.)
CHRETIEN		Chimie (P.C.B.)
P. DRACH		Zoologie.
KASTLER		Physique.
CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
BAUER	T	Chimie-Physique.
RIVIERE		Géologie (P.C.B.)
GAUTHERET		Biologie Végétale (P.C.B.)
LUCAS		Physique.
A. THOMAS		Evolution des êtres organisés.
ARNULF		Optique appliquée.
MAX MORAND		Physique.
SOLEILLET		Physique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides
DANJOU	T	Astronomie.
FROMAGEOT	T	Chimie Biologique.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.
JANET		Mathématiques générales.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN		Biologie animale (P.C.B.).
EICHHORN		Biologie végétale (P.C.B.).
DE CUGNAC		Biologie végétale (P.C.B.).
LAVAL		Physique (P.C.B.).

Meille CAUCHOIS	Chimie-Physique.
THEILLIER	Physique du Globe.
AUDUBERT	Electrochimie.
L'HERITIER	Génétique.
GRIVET	Radio Electricité
PONCIN	Mécanique des fluides.
THIRY	Mécanique appliquée.
DUBREIL	Mathématiques générales.
QUELET	Chimie (P.C.B.)
CAGNIARD	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	Chimie appliquée.
OUVILLIER	Géologie structurale et Géologie appliquée.
JUNG	Pétrographie.
TRILLAT	Physique (P.C.B.)
WIEMANN	Chimie (P.C.B.)
LICHNEROWICZ	Mathématiques.
JACQUINOT	Physique (P.C.B.)
VASSY	Physique de l'Atmosphère
DESTOUCHES	Théories Physiques
PRUVOST	Géologie.
AMIEL	Chimie P C B
HOTART	Minéralogie
MACHEBOEUF	Microbiologie
J.P. MATHIEU	Physique PCB
COUTEAUX	Biologie animale P C B
MAY	Biologie animale P C B

Secrétaire : Ch. MONIER

A Madame Irène JOLIOT-CURIE

Prix Nobel de Chimie

Professeur à la Faculté des
Sciences de Paris.

avec mes remerciements
pour l'accueil qu'elle m'a réservé à l'Ins-
titut du Radium et mon admiration pour la
découverte de la Radioactivité Artificielle.

A mes Professeurs et Maîtres

Madame et Monsieur R. DAUDEL

Secrétaire Général du Centre de
Chimie Théorique de France, chargé
de cours à la Faculté des Sciences
de Paris -

Assistant à l'Institut du Radium

Lauréat de l'Académie des Sciences

qui ont dirigé mes études
et mon travail avec une haute autorité scien-
tifique et la plus grande sollicitude, et m'ont
suggéré le sujet de cette thèse. Qu'ils me
permettent de leur exprimer mon admiration,
mes remerciements et ma profonde reconnais-
sance.

A mon PARRAIN

Monsieur le Professeur A. LACASSAGNE

Membre de l'Académie de Médecine
Professeur au Collège de France

Respectueusement

A mes PARENTS

Je leur exprime ma profonde
reconnaissance

A ma FEMME

A mes AMIS

A MES COLLABORATEURS, STAGIAIRES DE L'E. S. C. P.

Avec mes remerciements

A TOUS LES TRAVAILLEURS DU LABORATOIRE CURIE

Avec mes remerciements et ma sympathie.

=====

TABLE des MATIERES

-:-:-:-:-:-:-

Pages

INTRODUCTION

I à IV

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

GENERALITES SUR LE RADIOSOUFRE (35) UTILISE
COMME INDICATEUR DANS L'ETUDE DES REACTIONS
CHIMIQUES

I

- 1 - Obtention des substances de départ -
- 2 - Purification du radiosoufre 35 -
- 3 - Compteurs utilisés -
- 4 - Préparation des échantillons en vue de la
mesure de l'activité -
- 5 - Etude de l'autoabsorption du radiosoufre 35
dans un précipité de sulfate de baryum -
- 6 - Conclusions -

CHAPITRE DEUXIEME

ETUDE DU MECANISME DE QUELQUES REACTIONS CHIMIQUES
A L'AIDE DU RADIOSOUFRE 35 UTILISE COMME INDICATEUR
RADIOACTIF -

10

A - ETUDE DU MECANISME DE L'ACTION DE L'ANHYDRIDE
SULFURIQUE SUR LE BICHLORURE DE SOUFRE

11

- 1 - Généralités -
- 2 - Expérience -
- 3 - Résultats -
- 4 - Conclusion -

1

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000 (100-100000) 100-100000
100-100000 (100-100000) 100-100000

2

- 100-100000

100-100000

- 100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

3

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

B -	<u>ETUDE DU MECANISME DE L'ACTION DE LA CHLORHYDRINE</u>	
	<u>SULFURIQUE SUR LE BICHLORURE DE SOUFRE -</u>	17
1 -	Généralités -	
2 -	Expérience -	
3 -	Résultats -	
4 -	Conclusions -	
C -	<u>INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS</u>	22
1 -	Rappel des principaux résultats théoriques et expérimentaux obtenus sur la structure des molécules étudiées -	22
a)	molécule anhydride sulfurique	22
b)	molécule de bichlorure de soufre	24
c)	molécule de chlorure de thionyle	25
d)	molécule d'anhydride sulfureux	26
2 -	Discussion	28
a)	Interprétation du mécanisme des réactions étu- diées -	28
1/	mécanisme de la réaction	28
	$SO_3 + SCl_2 \rightarrow SOCl_2 + SO_2$	
	- mécanisme principal	
	- mécanisme secondaire	
	- conclusion	
2/	mécanisme de la réaction	33
	$SO_3 + HCl + SCl_2 \rightarrow SOCl_2 + SO_2 + HCl$	
b)	conclusions générales sur les deux réactions étudiées -	37

D - ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES
DE SOUFRE DANS LES SYSTEMES CONSTITUES D'UNE PART
PAR DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX ET DU BICHLORURE DE
SOUFRE, PAR DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX ET DU CHLORURE
DE THIONYLE, D'AUTRE PART, PAR DU BICHLORURE DE SOUFRE
ET CHLORURE DE THIONYLE -

38

- 1 - Généralités -
- 2 - Echange dans le système anhydride sulfureux,
bichlorure de radiosoufre -
- 3 - Echange dans le système anhydride radiosulfureux
chlorure de thionyle -
- 4 - Echange dans le système bichlorure de radiosou-
fre, chlorure de thionyle -
- 5 - Conclusions -
- 6 - Interprétation sur les phénomènes d'échange
d'atomes de soufre dans les systèmes SO_2/SCl_2
 $\text{SO}_2/\text{SOCl}_2$, $\text{SCl}_2/\text{SOCl}_2$, SO_2/SO_3

E - CONCLUSIONS GENERALES

51

CHAPITRE TROISIEME -

ETUDE DE QUELQUES REACTIONS D'ECHANGE ISOTOPIQUES,
FAISANT INTERVENIR L'ATOME DE SOUFRE, à l'AIDE DU
RADIOUSOUFFRE 35 -

53

A - ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE
D'ATOMES DE SOUFRE DANS LE SYSTEME CONSTITUE
PAR DU SOUFRE COLLOIDAL ET DU THIOSULFATE DE
SODIUM -

54

- 1 - Etude du système : radiosoufre colloïdal,
Thiosulfate de sodium -

2 - Etude du système : soufre colloïdal, radiothiosulfate de sodium -	
3 - Conclusion -	
B - <u>ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE</u>	
<u>D'ATOMES DE SOUFRE DANS LE SYSTEME CONSTITUE</u>	
<u>PAR DU SOUFRE COLLOIDAL ET DU SULFATE DE SODIUM</u>	59
1 - Etude du système : radiosoufre colloïdal sulfate de sodium -	
2 - Etude du système : soufre colloïdal, radio-sulfate de sodium -	
3 - Conclusion -	
C - <u>ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES</u>	62
<u>DE SOUFRE DANS LE SYSTEME CONSTITUE PAR DU SULFATE</u>	
<u>DE SODIUM ET DU THIOSULFATE DE SODIUM -</u>	
1 - Etude du système radiosulfate de sodium, thiosulfate de sodium -	
2 - Conclusion -	
D - <u>INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS</u>	64
1 - Rappel sur les réactions d'échange, déjà étudiées faisant intervenir l'atome de soufre -	64
a) systèmes ou intervient l'atome soufre seul	
b) systèmes ou intervient l'ion des thiosulfates	
c) systèmes ou intervient l'ion des sulfates	
2 - dans le cadre d'une mise au point....	66
3 - discussion	69
a - <u>SYSTEME OU INTERVIENT LA MOLECULE DE SOUFRE</u>	69
- échange dans le système S_8/S_2Cl_2	
b - <u>SYSTEME OU INTERVIENT L'ION DES THIOSULFATES</u>	70
1 - échange $S^{-2}/S_2O_3^{-2}$	

2 - échange $\text{SO}_3^{-2}/\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$	
c - <u>SYSTEME OU INTERVIENT L'ION DES SULFATES</u>	76
1 - échange $\text{SO}_4^{-2}/\text{SO}_3^{-2}$	
2 - échange $\text{SO}_4^{-2}/\text{S}^{-2}$	
d - <u>CONCLUSION</u>	80

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE QUATRIEME -

ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES DE BROME ENTRE LA MOLECULE DE BROME ET UNE MOLECULE RENFERMANT CET ATOME -	82
ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE D'ATOMES DE BROME ENTRE LA MOLECULE DE BROME ET LA MOLECULE DE TETRABROMURE DE SELENIUM -	83

CHAPITRE CINQUIEME -

ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE DANS LES SYSTEMES FAISANT INTERVENIR DES MOLECULES RENFERMANT DES ATOMES DE PHOSPHORE -	87
1 - Etudes des phénomènes d'échange isotopique d'atomes de phosphore entre la molécule P_4 et le trichlorure de phosphore	88
2 - Rappel de quelques réactions d'échange isotopique déjà étudiées, faisant intervenir les halogénures de phosphore.	93

Echange d'atomes d'halogène dans les systèmes :

Cl_2/PCl_3
 Cl_2/PCl_5
 Br_2/PBr_3
 HCl/PCl_3
 HCl/POCl_3

3 - Rappel des principaux résultats théoriques et expérimentaux obtenus sur la structure des molécules précédentes -	94
4 - Interprétation et discussion	97
5 - Conclusions	100

CHAPITRE SIXIEME -

<u>ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES D'ARSENIC DANS LES SYSTEMES FAISANT INTERVENIR DES MOLECULES RENFERMANT CET ATOME -</u>	102
---	-----

<u>I - ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES D'ARSENIC ENTRE LE TRICHLORURE ET LE TRIBROMURE D'ARSENIC -</u>	103
---	-----

- 1 - Etude du système trichlorure de radioarsenic,
tribromure d'Arsenic -
- 2 - Etude du système trichlorure d'arsenic, tribro-
mure de radioarsenic -
- 3 - Conclusion -

<u>II - RAPPEL SUR QUELQUES REACTIONS D'ECHANGE DEJA ETUDIEES FAISANT INTERVENIR L'ATOME D'ARSENIC -</u>	106
--	-----

- 1 - Echange d'atomes de chlore dans le système $\text{Cl}_3 \text{ As} / \text{HCl}$
- 2 - Echange d'atomes de brome dans le système $\text{Br}_2 / \text{Br}_3 \text{ As}$
- 3 - Echange d'atomes d'arsenic dans le système $\text{AS O}_3^{-3} / \text{AsO}_4^{-3}$
- 4 - Echange d'atomes d'arsenic dans les systèmes
 - $\text{AS O}_4^{-3} / \text{S AS O}_3^{-3}$
 - $\text{AS O}_4^{-3} / \text{S AS O}_2^{-3}$
 - thioarsenite de cadmium/thioarséniate d'ammonium -
 - thioarsenite de cadmium/thioarsénite d'ammonium
 - arséniate d'ammonium/ $\text{S}_5 \text{ As}_2$

- arséniate d'ammonium/ $S_3 As_2$
- arsénite d'argent/arsénite de sodium.

III - <u>RAPPEL DES PRINCIPAUX RESULTATS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX OBTENUS SUR LA STRUCTURE DES MOLECULES PRECEDENTES -</u>	107
1 - Molécules d'halogénures d'arsenic	
2 - Molécules d'arséniate, de thioarséniate, d'arsénite, de thioarsénite -	
IV - <u>INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS ET DISCUSSIONS -</u>	110
1 - Cas de l'échange d'atomes de brome dans le système Br_2/Br_3As	
2 - Cas de l'échange d'atomes de chlore dans le systè- me HCl/Cl_3As -	
3 - Echanges $As O_4^{-3}/As O_3^{-3}$, $As SO_3^{-3}/As SO_2^{-3}$	
V - <u>CONCLUSIONS -</u>	118

CHAPITRE SEPTIEME -

<u>ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE DANS DES SYSTEMES FAISANT INTERVENIR DES MOLECULES RENFERMANT L'ATOME D'ANTIMOINE -</u>	119
I - <u>ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES DE BROME DANS LE SYSTEME CONSTITUE PAR DU BROME LIBRE ET DU TRIBROMURE D'ANTIMOINE -</u>	120
1 - Etude du système radiobrome libre - tribro- mure d'antimoine	
2 - Etude du système : brome libre-radio- tribromure d'antimoine -	
3 - Conclusions -	

001

002

003

004

005

II - ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE

D'ATOMES D'ANTIMOINE DANS LE SYSTEME CONSTITUE
PAR DU TRIBROMURE D'ANTIMOINE ET DU TRICHLORURE
D'ANTIMOINE -

125

- 1 - Etude du système tribromure de radioantimoine trichlorure d'antimoine -
- 2 - Etude du système : trichlorure de radioantimoine, tribromure d'antimoine.
- 3 - Conclusion -

III - ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE

D'ATOMES D'ANTIMOINE DANS LE SYSTEME CONSTITUE
PAR DU TRICHLORURE ET DU PENTACHLORURE D'ANTIMOINE
EN SOLUTION CHLOROFORMIQUE -

130

IV - RAPPEL SUR LES REACTIONS D'ECHANGE DEJA ETUDIEES

FAISANT INTERVENIR DIRECTEMENT L'ATOME D'ANTIMOINE
OU UNE MOLECULE RENFERMANT CET ATOME -

138

- 1 - Réactions d'échange faisant intervenir indirectement l'atome d'antimoine -
système I_2 / I_3Sb
- 2 - Réactions d'échange faisant intervenir directement l'atome d'antimoine
système :
 - a) - $SbO_4^{-3} / SSbO_3^{-3}$
 - b) - $Cl_3Sb / (Sb(S_2O_3)_3)^{-3}$
 - c) - Cl_3Sb / Cl_5Sb en milieu chlorhydrique

V - DISCUSSION

140

- A - RAPPEL DES PRINCIPAUX RESULTATS THEORIQUES
ET EXPERIMENTAUX OBTENUS SUR LA STRUCTURE DES
MOLECULES RENFERMANT L'ATOME D'ANTIMOINE -
- B - INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS ET RELATION
AVEC DES ETUDES COMPARABLES -
- C - AFIN DE TIRER UNE CONCLUSION GENERALE

VI - CONCLUSIONS GENERALES -

163

CHAPITRE HUITIEME -

RESUME - CONCLUSIONS

bis
164

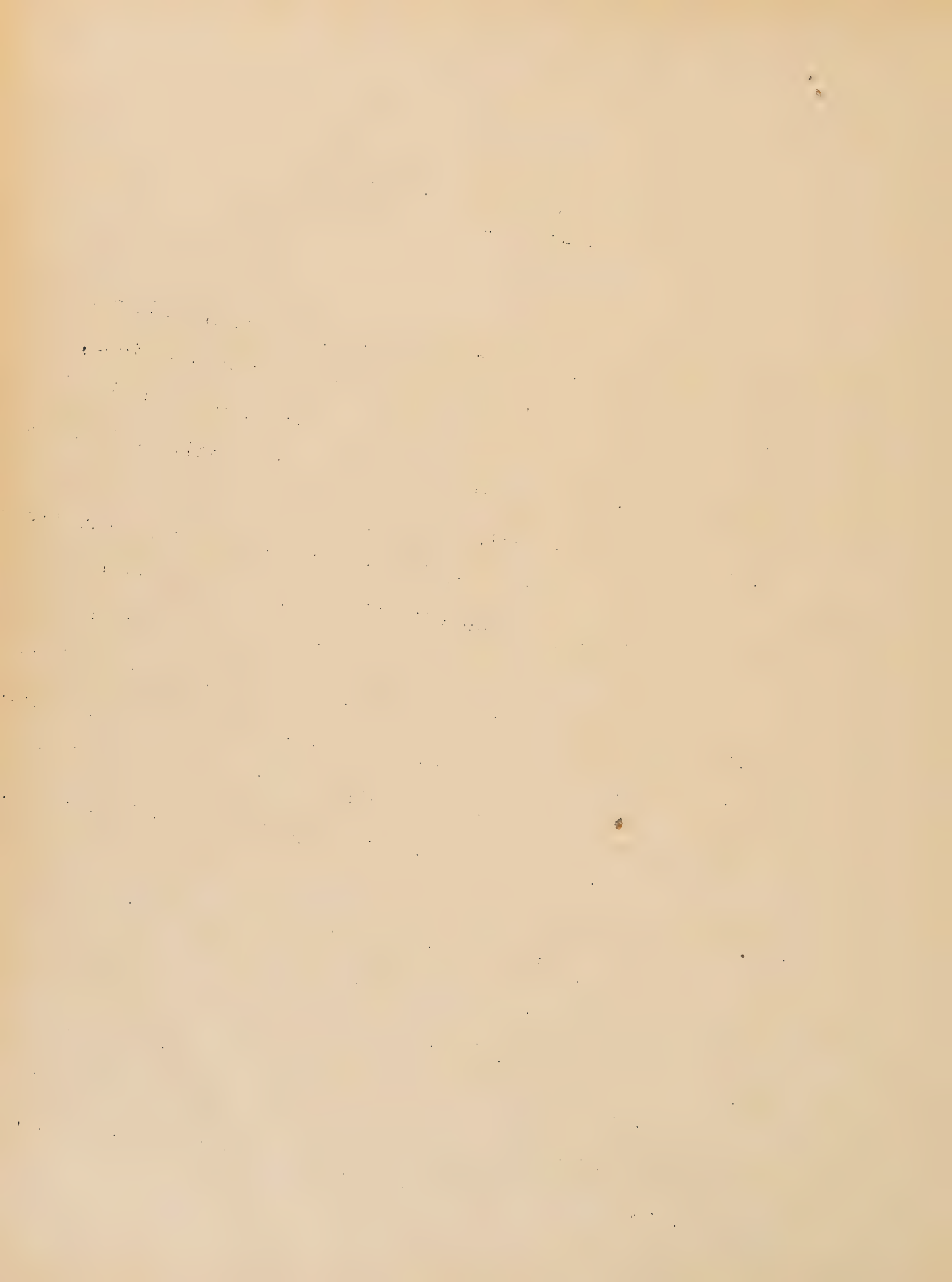
I N T R O D U C T I O N

-:-:-:-:-

Peu de temps après leur découverte, les radioéléments ont eu d'importantes applications dans de nombreux domaines, en particulier, signalons leur utilisation à l'étude des phénomènes biologiques et chimiques : c'est là, la méthode universellement connue, dite des "traceurs".

Nous nous bornerons ici à montrer des exemples d'applications de la radioactivité artificielle à l'étude de quelques problèmes chimiques tels que la détermination du mécanisme de certaines réactions chimiques et notamment de réactions d'échange isotopiques. Dans ces domaines, les radioéléments ont permis de contribuer largement à éclaircir certains problèmes devant lesquels les méthodes de la chimie classique restaient impuissantes.

En effet, si nous considérons un système constitué par une molécule AB et un atome A ou encore une autre molécule, renfermant cet atome, telle que AC , les méthodes de la chimie classique, ne nous permettront pas d'étudier le comportement de l'atome A dans le système $(A + AB)$ puisque ce dernier système ne diffère pas de l'atome A contenu dans la molécule AB .



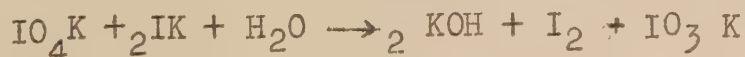
II

A l'aide de la méthode des indicateurs radioactifs, nous pourrions étudier ce comportement; il suffira, en effet, d'utiliser un isotope radioactif de l'élément A, en admettant que l'atome radioactif A^* possède les mêmes propriétés chimiques que l'atome inactif A. (En fait, les différences de propriétés chimiques entre l'élément stable et l'élément radioactif correspondant, sont petites et l'on peut considérer, dans une certaine mesure, que le comportement chimique de ces 2 atomes sera identique).

Le rayonnement émis par l'atome radioactif A^* va nous permettre de suivre sa destinée au cours de la réaction et de ce fait, préciser le mécanisme même, de la réaction.

Grâce à cette méthode, nous pourrions alors étudier divers problèmes : par exemple des mécanismes de réactions chimiques et notamment des réactions d'échange isotopiques; ces dernières apparaissent, en effet, comme un cas particulier de réaction chimique mais dont les manifestations ne sont pas visibles pour le chimiste classique.

Dans la première partie de ce travail, nous inspirant d'une étude sur le mécanisme de la réaction (x)



(x) P. MAGNIER A. KHROUNOFF M. MARTIN P.R. DAUDEL -
Bull. Soc. Chim. France V 14.626.1947. -

III

où l'on cherchait à savoir si l'iode libéré au cours de cette réaction provenait de l'iodure ou du périodate mis en présence et où, en utilisant de l'iodure radio-actif, il avait été montré que l'iode formé provenait de l'iodure, nous avons à l'aide du radiosoufre comme indicateur étudiés les deux réactions suivantes :

1^o/- l'action du bichlorure de soufre sur l'anhydride sulfurique



2^o/- l'action du bichlorure de soufre sur la chlorhydrique sulfurique :



et proposé une hypothèse du mécanisme.

La seconde partie de ce travail est consacré à l'étude de quelques réactions d'échange isotopiques.

Nous rappellerons brièvement que les premières études réalisées dans ce domaine à l'aide du plomb et de ses isotopes radioactifs datent de 1914 et que "l'on entend par échange isotopique, la substitution d'un atome, dans un système moléculaire, par un autre atome de même numéro atomique mais de masse différente, puisque radioactif, provenant du même système ou d'un autre système moléculaire"(x).

IV

En résumé, les études que nous avons effectuées qui présentent un caractère plutôt qualitatif, sont suivies d'une interprétation des différents phénomènes observés en utilisant les données de la chimie théorique. Les résultats obtenus sont alors replacés dans le cadre des faits déjà connus et l'on a essayé d'établir quelques idées générales sur les relations entre structure et mode d'action de quelques molécules.

P R E M I E R E P A R T I E

-:-:-:-:-

CHAPITRE PREMIER

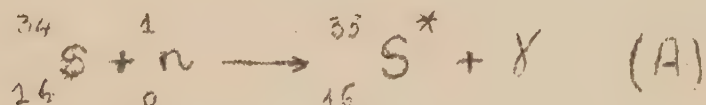
GENERALITES SUR LE RADIOSOUFRE $^{35}_{16}\text{S}^*$ UTILISE COMME INDICATEUR DANS L'ETUDE DES REACTIONS CHIMIQUES

L'utilisation du radiosoufre $^{35}_{16}\text{S}$, comme indicateur, ayant été, jusqu'à présent, peu utilisé dans les laboratoires français et étant d'un emploi délicat du fait de la faible énergie de son rayonnement, il nous semble nécessaire de rappeler brièvement les principales techniques particulières à son emploi.

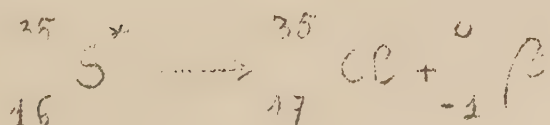
1 - Obtention du radiosoufre $^{35}_{16}\text{S}$ -

Le radiosoufre utilisé dans la plupart de nos expériences, était constitué par l'isotope $^{35}_{16}\text{S}$ du soufre.

Il provenait de la pile de Harwell ou il est produit par capture de neutrons lents par l'isotope $^{34}_{16}\text{S}$ suivant le schéma :

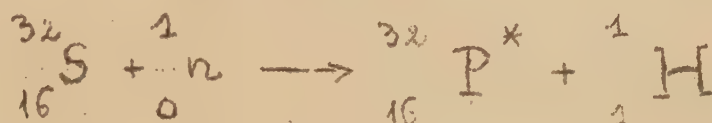


Il se détruit suivant une période de 87,1 jours en donnant du chlore.



L'énergie maximum des particules β émises est faible; sa valeur est de 0,168 M.e.v

Au cours de la réaction (A), il se forme également l'isotope $^{32}_{16}\text{P}$ du phosphore de période 14.3 jours par capture de neutrons rapides par l'isotope $^{32}_{16}\text{S}$ suivant la réaction



Il nous a fallu purifier le $^{35}_{16}\text{S}^*$ afin d'éliminer le $^{32}_{15}\text{P}^*$, émetteur de particules β durs (énergie maximum 1,712 M.e.v.)

2 - Purification du radiosoufre $^{35}_{16}\text{S}$ -

Pour cela, nous avons traité à l'ébullition, par portions successives, le radiosoufre, par une solution d'acide nitrique à 40% qui oxyde le $^{32}_{16}\text{P}^*$ à l'état d'acide phosphorique, sans altérer le $^{35}_{16}\text{S}^*$. L'opération se fait dans un petit erlen-meyer surmonté d'un entonnoir renversé servant de réfrigérant. Au bout de 2 heures, le radiosoufre est séparé, puis lavé plusieurs fois à l'eau et enfin séché à 60° à l'étuve.

On vérifie que le radiosoufre ne contient plus de radiophosphore en le mesurant sur un compteur à paroi mince (3,5 mg/cm²) à travers un écran d'aluminium de 2/10 m/m d'épaisseur; seul le rayonnement β dur du $^{32}_{15}\text{P}^*$ traverse cet écran. Si de l'activité est décelée, on traite à nouveau le radiosoufre, comme précédemment jusqu'à élimination complète du radiophosphore.

3 - Compteurs utilisés -

Les compteurs que nous avons utilisé sont des compteurs du type "compteur cloche" à fenêtre de mica, dont la densité superficielle a varié de 3,5 mg à 2,88 mg au cm². suivant les exp.

Les tensions appliquées pour leur fonctionnement sont de l'ordre de 1.600 volts.

4 - Préparation des échantillons en vue de la mesure de l'activité -

Toutes les mesures ont été effectuées sur des précipités de sulfate de baryum.

Téchnique utilisée : -----

Le précipité de sulfate de baryum, après être lavé plusieurs fois à l'eau, (jusqu'à élimination des ions chlore) et à l'acétone sur filtre, est séché à l'étuve aux environs de 110° pendant 30 mm. (tous les précipités provenant d'une même expérience sont séchés en même temps).

Ensuite, ce précipité est laissé jusqu'à complet refroidissement dans un dessiccateur contenant du chlorure de calcium (nous avons remarqué, en effet, qu'un précipité de $5^*O_4 Ba$ laissé à l'air humide, absorbait une quantité d'eau non négligeable, ce qui introduit, évidemment, des erreurs dans la mesure de l'activité des échantillons).

On pèse ensuite un poids égal de chacun des précipités dans des porteurs circulaires en plexiglass, la partie centrale de ceux-ci étant constituée par une cuvette de 3 mm. de profondeur et de surface connue.

Pour obtenir une épaisseur aussi homogène que possible, une suspension du sulfate de baryum est faite dans l'alcool absolu. Pour cela, il est ajouté environ 0,5 cc. d'alcool, et à l'aide d'un agitateur, on répartit le $S^{x}O_4Ba$ sur toute la surface. Quand on juge que la suspension est homogène, celle-ci est laissée reposer, puis l'alcool est évaporé avec précautions sous une lampe infrarouge.

Les porteurs sont à nouveau introduits dans un dessiccateur jusqu'au moment de la mesure.

5 - Etude de l'auto-absorption du radiosoufre 35 dans un précipité de sulfate de baryum -

Le rayonnement émis étant très mou, il suffit d'une faible variation d'épaisseur du précipité mesuré, pour entraîner des erreurs grossières dans la mesure de l'activité quand on se trouve en dessous de l'épaisseur nécessaire pour obtenir une absorption totale du rayonnement - (x)

Afin d'éliminer cette cause d'erreur, nous avons repris une étude (1) de l'autoabsorption du radiosoufre 35 dans un précipité de sulfate de baryum, dans le cadre de nos expériences.

Technique utilisée -

10 mg de radiosoufre 35 purifié par la méthode décrite précédemment sont intimement mêlés à 500 mg de soufre inactif.

(x) A ce sujet on pourra consulter un article de Haïssinsky et Pullman. Journal de physique 8.1947.33 dans lequel on étudie avec précision la variation de l'activité en fonction de la masse superficielle du composé actif -

(1) Larson - Mass - Robinson - Gordon - Ann. Chim. U.S.A. 1949 21.10 -

Ce mélange est oxydé à l'ébullition, par 15 cc d'acide nitrique concentré additionné de 1 cc de brome.

La solution est ensuite étendue à 200 cc. On acidifie jusqu'à l'obtention d'un PH égal à 3 par de l'acide chlorhydrique concentré puis on porte à 70° et on ajoute un excès d'une solution de chlorure de baryum à 5% afin de précipiter le sulfate de baryum. La solution est laissée reposer une nuit puis filtrée. Le précipité est lavé, remis en suspension dans 50 cc d'eau puis à nouveau filtré et lavé à l'eau jusqu'à disparition des ions Cl^- . Le $\text{S}^*\text{O}_4\text{Ba}$ est enfin séché à l'étuve à 110° et réparti à l'aide de la technique décrite plus haut, en couche homogène sur des porteurs en plexiglass dont la surface de la cuvette est parfaitement connue.

Aux fins d'analyse une partie du mélange initial (32 mg) est dosée gravimétriquement à l'état de sulfate baryum.

La valeur théorique en sulfate de baryum était de 233 mg, les résultats obtenus pour 2 essais ont été de $230,5 \text{ mg} \pm 0,5 \text{ mg}$ ce qui donne un rendement de 98,7 % de la valeur théorique.

Les mesures sont faites sur des porteurs identiques contenant des masses croissantes de $\text{S}^*\text{O}_4\text{Ba}$ préparé à l'avance et conservé dans un dessiccateur.

Le compteur utilisé est un compteur à paroi mince dont la fenêtre de mica possède une densité superficielle de 3,5 mg cm^2 et une surface de 13.84 cm^2 . Les échantillons sont placés à une distance de 12 m/m de la fenêtre du compteur.

Afin de mettre nettement en évidence l'importance de la surface utilisée, deux études ont été faites, l'une sur des

porteurs dont la surface est de 3,14 cm², l'autre de 12,5 cm².

Les tableaux ci-contre (1 et 2) donnent les valeurs obtenues pour des mesures de 4 min.

Les courbes ci-dessous (voir fig.1) représentent le pourcentage de l'activité maximum en fonction de la densité superficielle.

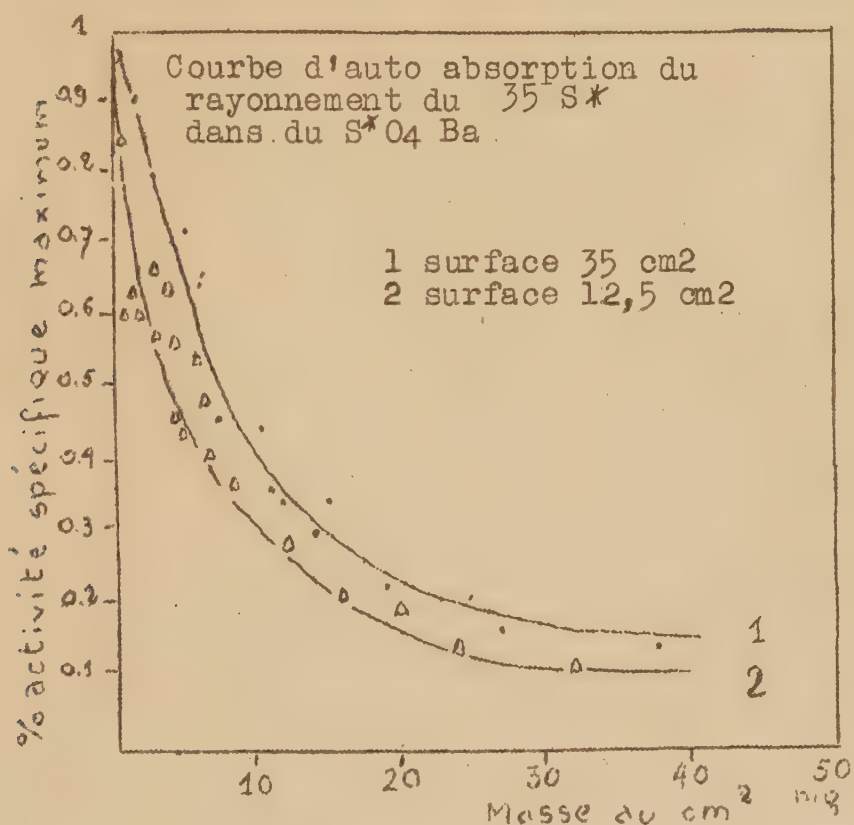


Fig. 1

• • • • •

1904-1905. 1906-1907. 1908-1909. 1910-1911. 1912-1913. 1914-1915. 1916-1917. 1918-1919. 1920-1921. 1922-1923. 1924-1925. 1926-1927. 1928-1929. 1930-1931. 1932-1933. 1934-1935. 1936-1937. 1938-1939. 1940-1941. 1942-1943. 1944-1945. 1946-1947. 1948-1949. 1950-1951. 1952-1953. 1954-1955. 1956-1957. 1958-1959. 1960-1961. 1962-1963. 1964-1965. 1966-1967. 1968-1969. 1970-1971. 1972-1973. 1974-1975. 1976-1977. 1978-1979. 1980-1981. 1982-1983. 1984-1985. 1986-1987. 1988-1989. 1990-1991. 1992-1993. 1994-1995. 1996-1997. 1998-1999. 2000-2001. 2002-2003. 2004-2005. 2006-2007. 2008-2009. 2010-2011. 2012-2013. 2014-2015. 2016-2017. 2018-2019. 2020-2021. 2022-2023. 2024-2025. 2026-2027. 2028-2029. 2030-2031. 2032-2033. 2034-2035. 2036-2037. 2038-2039. 2040-2041. 2042-2043. 2044-2045. 2046-2047. 2048-2049. 2050-2051. 2052-2053. 2054-2055. 2056-2057. 2058-2059. 2060-2061. 2062-2063. 2064-2065. 2066-2067. 2068-2069. 2070-2071. 2072-2073. 2074-2075. 2076-2077. 2078-2079. 2080-2081. 2082-2083. 2084-2085. 2086-2087. 2088-2089. 2090-2091. 2092-2093. 2094-2095. 2096-2097. 2098-2099. 2100-2101. 2102-2103. 2104-2105. 2106-2107. 2108-2109. 2110-2111. 2112-2113. 2114-2115. 2116-2117. 2118-2119. 2120-2121. 2122-2123. 2124-2125. 2126-2127. 2128-2129. 2130-2131. 2132-2133. 2134-2135. 2136-2137. 2138-2139. 2140-2141. 2142-2143. 2144-2145. 2146-2147. 2148-2149. 2150-2151. 2152-2153. 2154-2155. 2156-2157. 2158-2159. 2160-2161. 2162-2163. 2164-2165. 2166-2167. 2168-2169. 2170-2171. 2172-2173. 2174-2175. 2176-2177. 2178-2179. 2180-2181. 2182-2183. 2184-2185. 2186-2187. 2188-2189. 2190-2191. 2192-2193. 2194-2195. 2196-2197. 2198-2199. 2200-2201. 2202-2203. 2204-2205. 2206-2207. 2208-2209. 2210-2211. 2212-2213. 2214-2215. 2216-2217. 2218-2219. 2220-2221. 2222-2223. 2224-2225. 2226-2227. 2228-2229. 2230-2231. 2232-2233. 2234-2235. 2236-2237. 2238-2239. 2240-2241. 2242-2243. 2244-2245. 2246-2247. 2248-2249. 2250-2251. 2252-2253. 2254-2255. 2256-2257. 2258-2259. 2260-2261. 2262-2263. 2264-2265. 2266-2267. 2268-2269. 2270-2271. 2272-2273. 2274-2275. 2276-2277. 2278-2279. 2280-2281. 2282-2283. 2284-2285. 2286-2287. 2288-2289. 2290-2291. 2292-2293. 2294-2295. 2296-2297. 2298-2299. 2300-2301. 2302-2303. 2304-2305. 2306-2307. 2308-2309. 2310-2311. 2312-2313. 2314-2315. 2316-2317. 2318-2319. 2320-2321. 2322-2323. 2324-2325. 2326-2327. 2328-2329. 2330-2331. 2332-2333. 2334-2335. 2336-2337. 2338-2339. 2340-2341. 2342-2343. 2344-2345. 2346-2347. 2348-2349. 2350-2351. 2352-2353. 2354-2355. 2356-2357. 2358-2359. 2360-2361. 2362-2363. 2364-2365. 2366-2367. 2368-2369. 2370-2371. 2372-2373. 2374-2375. 2376-2377. 2378-2379. 2380-2381. 2382-2383. 2384-2385. 2386-2387. 2388-2389. 2390-2391. 2392-2393. 2394-2395. 2396-2397. 2398-2399. 2400-2401. 2402-2403. 2404-2405. 2406-2407. 2408-2409. 2410-2411. 2412-2413. 2414-2415. 2416-2417. 2418-2419. 2420-2421. 2422-2423. 2424-2425. 2426-2427. 2428-2429. 2430-2431. 2432-2433. 2434-2435. 2436-2437. 2438-2439. 2440-2441. 2442-2443. 2444-2445. 2446-2447. 2448-2449. 2450-2451. 2452-2453. 2454-2455. 2456-2457. 2458-2459. 2460-2461. 2462-2463. 2464-2465. 2466-2467. 2468-2469. 2470-2471. 2472-2473. 2474-2475. 2476-2477. 2478-2479. 2480-2481. 2482-2483. 2484-2485. 2486-2487. 2488-2489. 2490-2491. 2492-2493. 2494-2495. 2496-2497. 2498-2499. 2500-2501. 2502-2503. 2504-2505. 2506-2507. 2508-2509. 2510-2511. 2512-2513. 2514-2515. 2516-2517. 2518-2519. 2520-2521. 2522-2523. 2524-2525. 2526-2527. 2528-2529. 2530-2531. 2532-2533. 2534-2535. 2536-2537. 2538-2539. 2540-2541. 2542-2543. 2544-2545. 2546-2547. 2548-2549. 2550-2551. 2552-2553. 2554-2555. 2556-2557. 2558-2559. 2560-2561. 2562-2563. 2564-2565. 2566-2567. 2568-2569. 2570-2571. 2572-2573. 2574-2575. 2576-2577. 2578-2579. 2580-2581. 2582-2583. 2584-2585. 2586-2587. 2588-2589. 2590-2591. 2592-2593. 2594-2595. 2596-2597. 2598-2599. 2600-2601. 2602-2603. 2604-2605. 2606-2607. 2608-2609. 2610-2611. 2612-2613. 2614-2615. 2616-2617. 2618-2619. 2620-2621. 2622-2623. 2624-2625. 2626-2627. 2628-2629. 2630-2631. 2632-2633. 2634-2635. 2636-2637. 2638-2639. 2640-2641. 2642-2643. 2644-2645. 2646-2647. 26

[illegible]

Figure 6. The effect of the initial concentration of the monomer on the polymerization rate at different temperatures. [AIBN] = 0.005 mol/L; [M] = 0.005–0.02 mol/L; [H₂O] = 0.05 mol/L; [KBrO₃] = 0.005 mol/L; [KBr] = 0.005 mol/L; [NaHSO₃] = 0.005 mol/L; [NaOH] = 0.005 mol/L; [DMSO] = 0.005 mol/L; [PVP] = 0.005 mol/L; [K₂S₂O₈] = 0.005 mol/L; [K₂C₂O₄] = 0.005 mol/L; [K₂HPO₄] = 0.005 mol/L; [K₂SO₄] = 0.005 mol/L; [K₂CO₃] = 0.005 mol/L; [K₂Cr₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂MnO₄] = 0.005 mol/L; [K₂NiO₄] = 0.005 mol/L; [K₂PtO₄] = 0.005 mol/L; [K₂SeO₄] = 0.005 mol/L; [K₂TiO₄] = 0.005 mol/L; [K₂V₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂ZrO₄] = 0.005 mol/L; [K₂MoO₄] = 0.005 mol/L; [K₂VO₄] = 0.005 mol/L; [K₂UO₄] = 0.005 mol/L; [K₂W₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂XeO₄] = 0.005 mol/L; [K₂Y₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂ZnO₄] = 0.005 mol/L; [K₂GeO₄] = 0.005 mol/L; [K₂SnO₄] = 0.005 mol/L; [K₂TeO₄] = 0.005 mol/L; [K₂B₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂F₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂As₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Bi₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Gd₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂La₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Pr₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Nd₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Sm₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Eu₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Ga₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂In₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Tl₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Pb₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Ba₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Ca₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Mg₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Fe₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Ni₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Zn₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Cu₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Ag₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Au₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Pt₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Ir₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Rh₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Os₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Re₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Mn₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Co₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Ni₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Cu₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Zn₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Ag₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Au₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Pt₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Ir₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Rh₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Os₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Re₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Mn₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Co₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Ni₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Cu₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Zn₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Ag₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Au₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Pt₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Ir₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Rh₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Os₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Re₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Mn₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Co₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Ni₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Cu₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Zn₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Ag₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Au₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Pt₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Ir₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Rh₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Os₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Re₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Mn₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Co₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Ni₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Cu₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Zn₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Ag₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Au₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Pt₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Ir₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Rh₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Os₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Re₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Mn₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Co₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Ni₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Cu₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Zn₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Ag₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Au₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Pt₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Ir₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Rh₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Os₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Re₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Mn₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Co₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Ni₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Cu₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Zn₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Ag₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Au₂O₇] = 0.005 mol/L; [K₂Pt₂

11. (1.25 points)

Y

• • • • •

1. *Staphylococcus aureus* (100%)

Surface circulaire 3,14 cm²

Masses en mg de S ⁰⁴ Ba	Activités en coups/min N	Log N	Activités en coups/min au cm ² N'	Log N'	10/o activité spécifique maximum	Activité spécifique	Masses au cm ²	Log. activité spécifique
5	204	2.31	65	1.81	0.9	40	1.5	1.60
10	348	2.54	110	2.04	0.79	35	3.1	1.54
15	482	2.68	153	2.18	0.72	32	4.7	1.50
20	572	2.75	182	2.26	0.65	29	6.3	1.46
25	509	2.70	162	2.20	0.45	20	7.5	1.30
30	562	2.74	178	2.25	0.43	19	9.	1.27
35	590	2.77	187	2.27	0.36	16	11	1.20
40	610	2.78	194	2.28	0.34	15	12	1.17
45	610	2.78	194	2.28	0.29	13	14	1.11
50	759	2.88	241	2.38	0.34	15	15	1.17
55	637	2.80	202	2.30	0.25	11	17	1.04
60	600	2.77	191	2.28	0.22	10	19	1.1
65	661	2.82	210	2.32	0.22	10	20	1.1
70	671	2.81	213	2.32	0.20	9	21	0.90
75	672	2.82	214	2.33	0.20	9	23	0.90
80	671	2.81	213	2.32	0.20	9	25	0.90
85	646	2.84	205	2.31	0.16	7	27	0.84
90	705	2.84	224	2.35	0.16	7	28	0.84
100	705	2.84	224	2.35	0.13	7	31	0.77
120	702	2.84	223	2.34	0.09	6	38	0.77
150	684	2.83	218	2.33		4	47	0.60

Tableau 1

Surface circulaire 12.5 cm²

Masse en * mg de S ₀₄ Ba	Activités en coups/min N	Log N	Activités en coups/min au cm ² N'	Log N'	o/o activité spécifique maximum	Activité spécifique	Masse au cm ²	Log. activité spécifique
5	455	2.65	36	1.55	0.84	91	0.8	1.95
10	429	2.63	34	1.53	0.60	42	1.2	1.02
15	479	2.68	38	1.57	0.58	30	1.6	1.47
20	593	2.77	47	1.67	0.59	29		1.46
25	747	2.87	59	1.77	0.59	22	2	1.46
30	971	2.98	77	1.88	0.64	28	4	1.50
35	1014	3.04	89	1.94	0.56	37	1.8	1.44
40	1495	3.17	120	2.07	0.74	31	3.2	1.56
45	1436	3.15	116	2.06	0.62	27	3.6	1.43
50	1347	3.12	107	2.02	0.54	21	4	1.39
55	1220	3.08	93	1.96	0.44	21	4.4	1.32
60	1318	3.11	108	2.03	0.42	21	8	1.41
65	1744	3.24	139	2.14	0.52	21	5.2	1.32
70	1524	3.18	122	2.08	0.46	20	6.4	1.30
80	1617	3.20	142	2.15	0.40	18	8	1.25
100	1783	3.25	153	2.18	0.36	13	12	1.11
150	1915	3.28	173	2.23	0.26	10	16	1.11
200	2179	3.33	173	2.23	0.20	6	20	1.05
250	2170	3.33	173	2.23	0.18	5	24	0.95
300	2167	3.33	173	2.23	0.12		32	0.77
400	2170	3.33	173	2.23	0.10			0.69

Tableau 2

6 - Conclusion -

Si nous examinons les courbes nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1) nous aurons intérêt à faire les mesures sur une surface de 3,14 cm².

En effet, la courbe correspondant à une surface de 3,14 cm² présente une meilleure régularité que celle correspondant à une surface de 12.5 cm² (x)

2) A utiliser une masse de sulfate de baryum supérieure à 30 mg au cm² puisque cette valeur correspond à une activité constante.

En conséquence :

Dans les études où l'on a utilisé le radiosoufre 35 comme indicateur :

1^o/- Tous les échantillons de radiosulfate de baryum en vue de la mesure de l'activité, ont été disposé sur les porteurs, par le procédé décrit précédemment.

2^o/- Tenant compte de la courbe d'autoabsorption du radiosoufre 35 dans du sulfate de baryum, nous nous sommes, à chaque fois qu'il était possible, placés dans les meilleures conditions de mesure, soit en couche épaisse, correspondant à des masses supérieures à 30 mg/cm².

(x) Ce point s'explique facilement par le fait que pour des faibles masses étalées sur une grande surface il est difficile d'obtenir un étalement homogène.

CHAPITRE SECOND

ETUDE DU MECANISME DE QUELQUES REACTIONS CHIMIQUES

A L'AIDE DU RADIOSOUFRE 35 UTILISE

COMME INDICATEUR

- 1 - ETUDE DU MECANISME DE L'ACTION DE L'ANHYDRIDE SULFURIQUE SUR LE BICHLORURE DE SOUFRE -
- 2 - ETUDE DU MECANISME DE L'ACTION DE LA CHLORHYDRINE SULFURIQUE SUR LE BICHLORURE DE SOUFRE -
- 3 - ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES DE SOUFRE DANS LES SYSTEMES CONSTITUES, d'une part, PAR DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX ET DU BICHLORURE DE SOUFRE, PAR DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX ET DU CHLORURE DE THIONYLE, d'autre part, PAR DU BICHLORURE DE SOUFRE ET DU CHLORURE DE THIONYLE -

Suivant la méthode des indicateurs radioactifs nous avons utilisé le radiosoufre 35 pour étudier deux mécanismes de réactions chimiques :

- 1) l'action du bichlorure de radiosoufre sur l'anhydride sulfurique - $SO_3 + SCl_2 \rightarrow SOCl_2 + SO_2$ (A)
- 2) l'action du bichlorure de radiosoufre sur la chlorhydrine sulfurique - $SO_3HCl + SCl_2 \rightarrow SOCl_2 + SO_2 + HCl$

Enfin, nous avons étudié les phénomènes d'échange isotopique d'atomes de soufre entre les différentes molécules de la réaction (B)

ETUDE DU MECANISME DE QUELQUES REACTIONS CHIMIQUES

A L'AIDE DU RADIOSOUFRE 35 UTILISE COMME

INDICATEUR RADIOACTIF

A - ETUDE DU MECANISME DE L'ACTION DE L'ANHYDRIDE SULFURIQUE
SUR LE BICHLORURE DE SOUFRE -

1 - Généralités :

Dans l'étude de la réaction suivante :



nous cherchons à savoir d'ou provient le soufre du chlorure de thionyle, s'il provient de l'anhydride sulfurique ou du bichlorure de soufre. A l'aide des indicateurs radioactifs nous aurons la possibilité de répondre à cette question. Il suffira, par exemple, de marquer l'atome de soufre du bichlorure de soufre en utilisant un isotope radioactif de soufre, de faire agir l'anhydride sulfurique et de chercher ensuite dans quelle partie des produits finaux de la réaction se retrouve l'activité mise en jeux au départ sous forme de bichlorure de radiosoufre. Si la totalité de l'activité du bichlorure se retrouve intégralement sur le chlorure de thionyle, nous pourrons dire que le soufre de ce dernier provient essentiellement de bichlorure de radiosoufre. C'est ce que nous avons cherché à vérifier.

2 - Expérience :

Suivant le principe exposé ci-dessus nous avons réalisé deux expériences en utilisant la méthode ci-après :

1/- Obtention des substances de départ :

a) bichlorure de radiosoufre

Le radiosoufre utilisé pour préparer $S^{*}Cl_2$ est obtenu à partir d'une solution de radiosulfure de baryum dans la baryte (x).

On ajoute à cette solution une petite quantité d'entraîneur (250 mg de sulfure de sodium anhydre) et on précipite le radiosoufre par une solution $\frac{N}{5}$ d'iode. Ce radiosoufre est ensuite transformé en bichlorure par action d'un courant de chlore sec. Etant donné la faible quantité de soufre obtenue, il nous a été nécessaire d'opérer dans un appareil de petite taille.

Celui-ci est représenté sur la figure 2 :

Il est constitué par un générateur contenant du bioxyde de manganèse, un tube laveur, un tube desséchant rempli de chlorure de calcium, un piège, le ballon réactionnel de 20 cc. de capacité contenant le radiosoufre auquel est adapté un réfrigérant ascendant dont la partie terminale de la tubulure effilée plonge dans un tube contenant 2 cc de bichlorure inactif, le tout étant entouré d'une jupe réfrigérante, enfin une garde à Cl_2 Ca et des absorbeurs à sonde.

(x) Cette solution provient du service des radioéléments artificiels des U.S.A. -



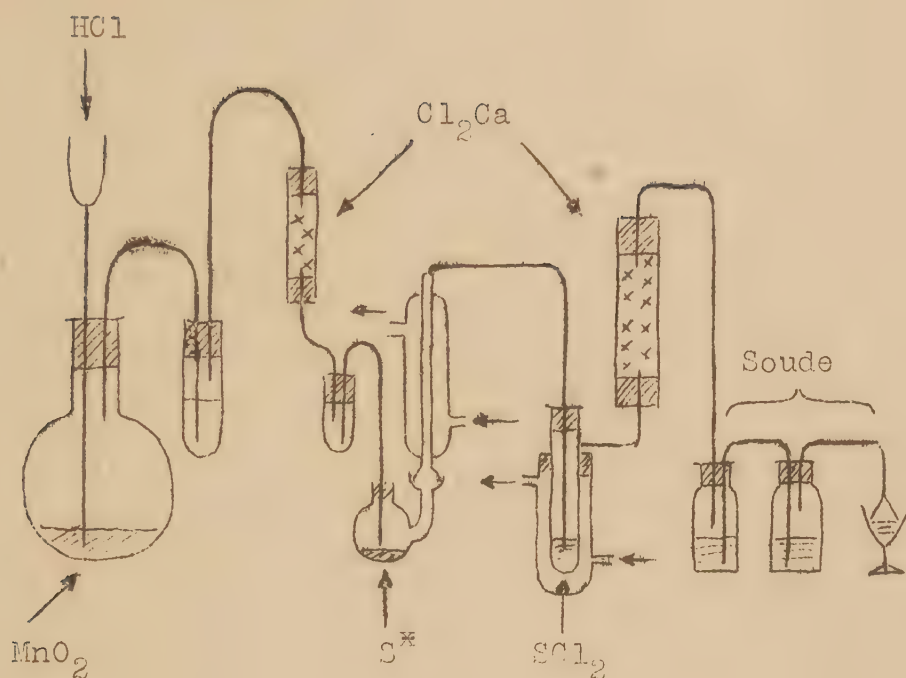


Fig. 2

Les réfrigérants où circule un courant d'eau glacée ainsi que le bichlorure inactif ont pour but d'éviter au maximum les pertes de bichlorure actif formé et entraîné inévitablement par le courant de chlore.

Ainsi obtenu, le $S^{34}Cl_2$ EST dilué par une quantité connue de bichlorure inactif puis le mélange est purifié par distillation.

b) Anhydride sulfurique.

L'anhydride sulfurique est obtenu sous la forme β par distillation lente d'un oléum. Il se présente sous la forme de filaments ressemblant à de l'amiante.

2/- Appareil utilisé pour l'étude de la réaction :
(Voir fig. 3)

Un ballon d'environ 33 cc (1), à 3 tubulures est surmonté d'un réfrigérant à reflux (2) où circule un courant d'eau glacée (température environ -6°). L'extrémité supérieure du réfrigérant est reliée à un double serpentin (3), celui-ci étant immergé dans un mélange réfrigérant (glace + sel). On adapte à la sortie un laveur à boules (4) puis un double barboteur (5).

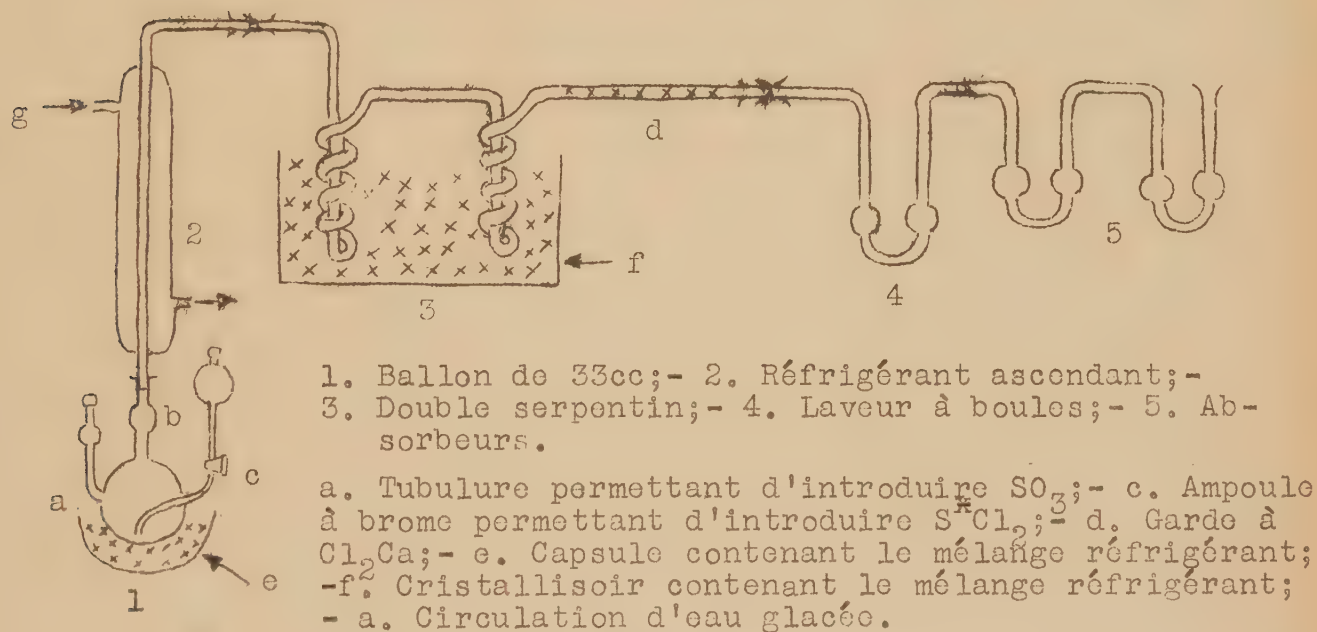


Fig. 3

3/- Mode opératoire :

Avant d'introduire le mélange réactionnel, on maintient le réfrigérant et le serpentin à basse température; le laveur à boules contient 2/10 de cc d'eau distillée (ce laveur a pour but de retenir les vapeurs de SO_3 ou de $\text{S}^{\text{H}}\text{Cl}_2$ qui peuvent être entraînées au cours de la réaction, l'absorption de l'anhydride sulfureux est négligeable), le double barboteur renferme une

solution concentrée de soude (ce barboteur transforme SO_2 en SO_3Na_2). Tous les joints sont constitués par des rodages normalisés Pyrex.

On introduit par une tubulure latérale (a) l'anhydride sulfurique dans le ballon, à l'aide d'un agitateur, puis on adapte celui-ci au reste de l'appareil au moyen de la deuxième tubulure (b); le ballon est placé lui aussi dans un mélange réfrigérant. A ce moment, on verse le S^*Cl_2 à l'aide d'une ampoule à brome constituant la 3^e tubulure (c). Une vive effervescence se produit et l'on constate dans le barboteur à soude un dégagement gazeux. Quand la réaction se ralentit, on enlève le mélange réfrigérant se trouvant sous le ballon et on laisse celle-ci se poursuivre, puis on la porte aux environs de 40° pendant 10 minutes, par l'intermédiaire d'un bain-marie.

L'opération dure en général 1 h.30. Les quantités de produits mises en jeu sont de l'ordre de 1,6 g. pour l'anhydride sulfurique et de 2 g. pour le bichlorure de radiosoufre.

4/- Récupération des produits formés.

a) Anhydride sulfureux

Le sulfite de sodium obtenu dans le barboteur à soude est oxydé par de l'eau oxygénée à 110 volumes à chaud acidifié, par de l'acide chlorhydrique concentré et précipité à 70° à l'état de sulfate de baryum par une solution à 5 % de Cl_2Ba .

b) Chlorure de Thionyle

On distille à pression ordinaire sur un bain d'huile, le mélange résiduel du ballon et on récupère le produit qui bout

entre 65° et 80° (température d'ébullition du SOCl_2 : 78°). Le chlorure est hydrolysé par de l'eau bouillante, le soufre produit est oxydé par de l'acide nitrique concentré en présence de brome et on précipite le sulfate de baryum comme précédemment.

c) Etalon

Un étalon de bichlorure de radiosoufre est préparé en utilisant une partie du Cl_2S^* réactionnel que l'on transforme en sulfate de baryum.

Dans ce but, on précipite le radiosoufre étalon par hydrolyse du bichlorure; on oxyde et opère comme précédemment.

5/- Mesures -

Les produits formés (SO_2 - SOCl_2) sont mesurés sous forme de sulfate de baryum par la méthode décrite précédemment, à l'aide d'un compteur de Geiger-Muller à paroi mince (feuille de mica de 3,5 mg/cm²).

3 - Résultats -

Le tableau suivant illustre les résultats obtenus :

Activités en coups/min., mesurées sur des masses égales de sulfate de baryum, provenant de :

Expérience	Etalon de 'bichlorure' pur	'Chlorure de Thionyle	'Anhydride 'sulfureux	% d'activité retrouvée sur SO_2
N° 1	1076	809	205	25
N° 2	725	677	75	11

4 - Conclusion -

Comme nous le montre ces chiffres expérimentaux, il ne nous est pas permis de dire que le soufre du bichlorure de soufre se retrouve intégralement dans le chlorure de thionyle puisqu'environ 15% de l'activité mise en jeu se retrouve sur l'anhydride sulfureux.

Afin de juger de la généralité de ces faits, nous avons étudié une réaction analogue : l'action de la chlorhydrine sulfurique sur le bichlorure de radiosoufre (x)

Cette nouvelle réaction présentait l'avantage, d'une part, de permettre de travailler avec une substance plus maniable que l'anhydride sulfurique, d'autre part, de nous servir de l'expérience acquise au point de vue pratique lors de la première étude, dans le but d'améliorer la précision des résultats.

B - ETUDE DU MECANISME DE L'ACTION DE LA CHLORHYDRINE SULFURIQUE SUR LE BICHLORURE DE SOUFRE -

1 - Généralités -

Dans l'étude de cette réaction :



nous nous proposons le même problème que lors de l'étude de la réaction précédente, c'est-à-dire de déterminer la provenance des atomes de soufre, du chlorure de thionyle, s'ils proviennent soit du bichlorure, soit de la chlorhydrine sulfurique.

(x) selon une suggestion de M. Libermann -

2 - Expérience -

1/- Obtention des substances de départ -

a) Bichlorure de radiosoufre

Il est obtenu par action prolongée du chlore sec sur du radiosoufre 35, dans le micro-appareil utilisé précédemment. Il est purifié par distillation et on recueille la portion passant entre 58° et 60°, enfin notons qu'il est conservé à l'abri de la lumière.

b) Chlorhydrine sulfurique

La chlorhydrine sulfurique technique du commerce est purifiée par distillation sous pression réduite et on utilise la portion passant à 75° sous 19 m/m de mercure.

2/- Appareil -

L'appareil utilisé ici pour l'étude de la réaction est sensiblement identique au précédent. Les modifications suivantes ont été apportées en vue d'éliminer au maximum les entraînements mécaniques des produits réactionnels par le courant d'anhydride sulfureux formé (fig. 4).

Tout d'abord, la hauteur du réfrigérant ascendant, ou circule de l'eau glacée, a été doublée et l'intérieur est constitué par trois parties égales : une colonne Vigreux remplie de copeaux de verre (a), puis un mince serpentín (b) et enfin une colonne Vigreux remplie de coton de verre (c.) Notons enfin que les doubles serpentins sont plongés dans des vases Dewar contenant un mélange réfrigérant constitué par de l'acétone et

de la glace et que deux laveurs à boucles contenant de l'eau, sont ajoutés (d).

3/- Mode opératoire :

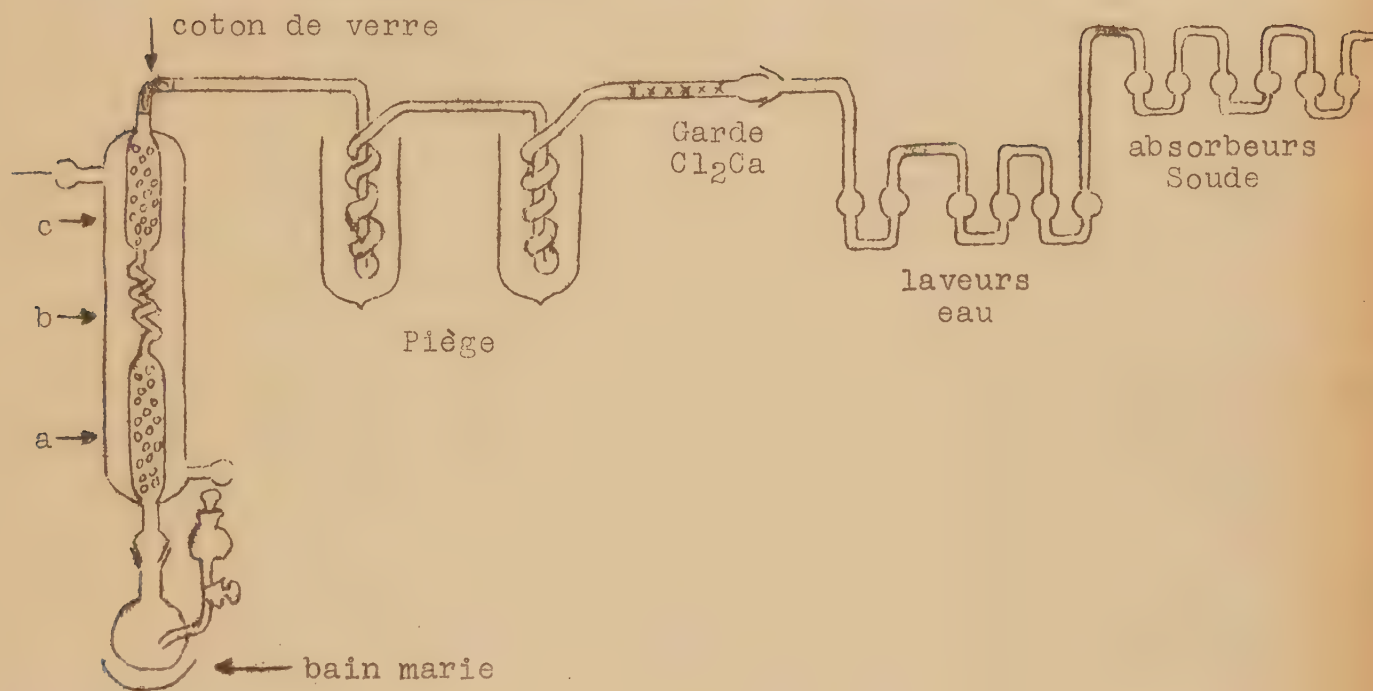


Fig. 4

Les différents réactifs sont placés dans l'appareil, comme précédemment puis, seulement, on introduit les composants du mélange réactionnel, dans le ballon, c'est-à-dire : 12,2 g. de chlorhydrine sulfurique à l'aide de l'ampoule à brome puis par le même chemin et par petites portions 10,3 g. de bichlorure de radiosoufre.

La réaction s'amorce d'elle-même et se produit pendant 1 h. à température ordinaire (temps nécessaire pour introduire la totalité du bichlorure). A ce moment, à l'aide d'un bain-marie, on porte à 60°. Il faut encore environ 50 minutes pour

ne plus observer de dégagement gazeux; on considère alors la réaction comme terminée.

4/- Récupération des substances formées -

La différence essentielle entre cette étude et la précédente, réside dans le fait que l'activité de l'anhydride sulfureux dégagée a été étudiée au cours du temps : quatre prises d'essais différentes ont été faites, la première 30 min. après le début de la réaction, la seconde après 1 h. à température ambiante, la troisième après 1 h.30 et enfin la quatrième après 1 h.50 à 60° environ.

a) anhydride sulfureux

Le sulfite formé est oxydé puis précipité à l'état de sulfate de baryum comme précédemment.

b) Chlorure de thionyle

Le chlorure de thionyle obtenu est purifié par distillation sous pression réduite sur bain d'huile. On étalonne au préalable, le thermomètre en distillant dans les mêmes conditions de pression du chlorure de thionyle pur.

Le chlorure de thionyle obtenu après distillation, est hydrolysé; le soufre est oxydé puis précipité à l'état de sulfate de baryum.

c) Etalon

D'autre part, on fait un étalon à l'état de sulfate de baryum à partir du bichlorure de radiosoufre en utilisant une partie aliquote de $S^{*}Cl_2$ réactionnel.

3 - Résultats -

Les différents précipités de sulfate de baryum sont mesurés comme précédemment. Le tableau ci-dessous indique les valeurs obtenues.

1ère expérience

Substances mesurées (x)	Temps après le début de la réaction	Température	Activités en coups/min.
SO ₂	30 min.	ambiante	13
SO ₂	1 h.	"	13
SO ₂	1 h.40	60°	337
SO ₂	1 h.50	60°	232
SOCl ₂	fin de la réaction		1.333
Etalon de SCl ₂			1.609

Pourcentage d'activité trouvé en fin de réaction sur
SO₂ : 21 %

2ème expérience

SO ₂	1 h.50	60°	234
SOCl ₂	fin de la réaction		887
Etalon de SCl ₂			1.105

Pourcentage d'activité trouvé en fin de réaction sur
SO₂ : 26 %

(x) Les mesures sont faites sur des masses égales de sulfate de baryum -

4 - Conclusion -

En conclusion les résultats expérimentaux mentionnés ci-dessus montrent que la totalité des atomes de soufre de la chlorhydrine sulfurique se retrouve intégralement sur le chlorure de thionyle au début de la réaction (après 1 h. à température ordinaire) tandis qu'après 1 h.50 et à chaud (60°) ces mêmes atomes se répartissent inégalement entre le chlorure de thionyle et l'anhydride sulfureux (environ 30%).

C - INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS -

Afin d'expliquer le mécanisme de ces réactions chimiques à l'aide des résultats expérimentaux, il nous semble nécessaire de donner quelques précisions sur la structure des composés mis en jeu.

1 - Rappel des principaux résultats théoriques et expérimentaux obtenus sur la structure de molécules étudiées -

a) La molécule d'anhydride sulfurique -

Une étude expérimentale a montré que la molécule de SO_3 était plane et possédait une structure trigonale (2). Les angles O S O ont été trouvés, en effet, égaux à $120^\circ + 2^\circ$. (fig. 7)

On peut donc admettre que la molécule renferme le soufre dans un état d'hybridation sp^2 . Dans un même plan, les 3 liaisons $\text{S} - \text{O}$ définissent le squelette de la molécule et

(2) on verra à ce sujet A. LAFORGUE et D. LAFORGUE C.R. 228. 1735.1949 -

6 électrons augmentent la cohésion de ces liaisons. Dans ces conditions, le squelette σ de la molécule SO_3 peut-être noté comme le montre la figure 5.



Fig. 5

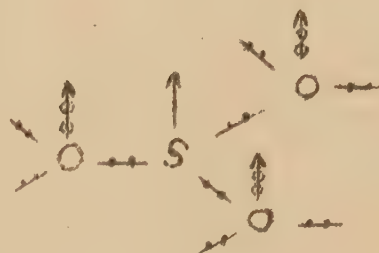


Fig. 6

Schéma de la répartition électronique des électrons

localisés

non localisés

Les trois liaisons S - O sont équivalentes, la molécule possède un axe de symétrie ternaire.

Si nous examinons la longueur des liaisons, en faisant la "somme des rayons de covalence" de l'atome de soufre et de l'atome d'oxygène, nous obtenons pour la liaison S - O les valeurs suivantes (x).

- pour une liaison simple :

rayon de covalence de l'atome de soufre R_S	1,04	$\overset{O}{A}$
" " " " " d'oxygène R_O	0,66	$\overset{O}{A}$
soit $\overset{O}{1.70 A}$ pour la distance S - O		

(x) Les valeurs des rayons de covalence des différents atomes sont extraites de "Nature of chemical Bond" de L. Pauling - On considère comme "rayon de covalence" la demi-distance d'une liaison X - X. En effet, en première approximation, il semble que la distance séparant 2 atomes, est indépendante de la molécule dans laquelle ces 2 atomes se trouvent.

- pour une double liaison :

R_S	0,94	$\overset{O}{\text{Å}}$
R_O	0,55	Å

soit 1,49 $\overset{O}{\text{Å}}$ pour la distance S - O. Comparons ces valeurs à celles obtenues par l'expérience (3) qui donne pour la liaison S - O la valeur $1,43 \pm 0,02 \overset{O}{\text{Å}}$. Nous voyons que la liaison S - O sera plus proche d'une double liaison que d'une liaison simple.

En conséquence, nous représenterons la molécule de SO_3 de la façon suivante (Fig. 8).



Fig. 7.

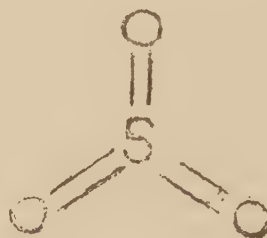


Fig. 8.

b) la molécule de bichlorure de soufre -

Si nous tenons le même raisonnement pour cette molécule, nous aurons pour la distance interatomique S - Cl les valeurs suivantes :

Rayon de Covalence		Somme des rayons de covalence	Valeur expérimentale (4)
simple			
R_S	R_{Cl}		
1.04	0.99	2.03 $\overset{O}{\text{Å}}$	$2 \pm 0,02 \overset{O}{\text{Å}}$
double			obtenue par diffraction électronique
R_S	R_{Cl}		
0.94	0.89	1.83 $\overset{O}{\text{Å}}$	

(3) PALMER K.J. - Journal Am. Chem. Soc. 60.2360.1938 -

En conséquence, la liaison S - Cl est presque simple. L'angle Cl - S - Cl a été trouvé égal à $103^{\circ} \pm 3^{\circ}$ (4) (fig. 9)

Il apparaît d'après cela que les électrons de liaison sont des hybrides possédant un fort caractère p, cependant on peut raisonnablement attribuer aux doublets de non liaison du soufre un caractère p suffisant pour que l'ensemble des directions de localisation constitué par les 2 liaisons SCl et les 2 doublets de non liaison forme des angles sensiblement tétraédriques.

Dans ces conditions, la molécule SCl₂ peut être représentée de la façon suivante (fig. 10)

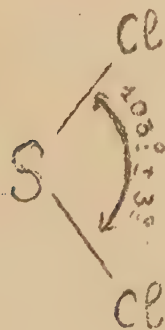


fig. 9

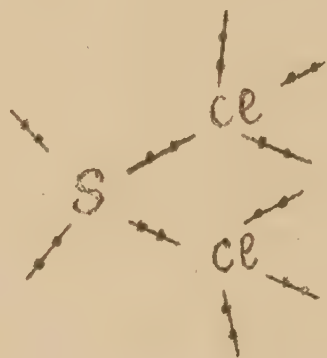


Fig. 10

c) La molécule de chlorure de thionyle -

En comparant les valeurs ci-après, obtenues par l'expérience (5), à celles théoriques mentionnées précédemment, nous aurons une liaison presque simple pour la liaison S - Cl, une liaison presque double par la liaison S - O.

(4) STEVENSON D.P., BEACH J.Y. J.A.C.S. 60.2872-1938 -
BROCKWAY. Rev. of Modern. Phys. 8.231.1936 -

(5) PALMER K.J. - Journ. Am. Chem. Soc. 60.2360.1938 -

Valeurs expérimentales :

liaison S - Cl	$2,07 \pm 0,03$ Å	O
" S - O	$1,45 \pm 0,02$ Å	O
" Cl - O	$2,84 \pm 0,03$ Å	O

L'angle O - S - Cl est égal à $106^\circ \pm 1^\circ$, l'angle Cl - S - Cl à $114^\circ \pm 2^\circ$ (fig.11). La molécule aura la structure pyramidale suivante (Fig. 12).

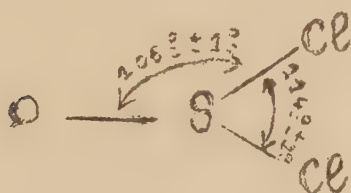


Fig. 11

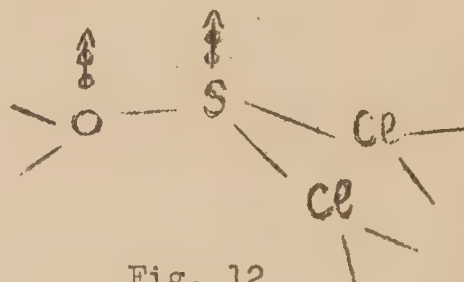


Fig. 12

d) La molécule d'anhydride sulfureux -

La valeur expérimentale (6) de la distance interatomique S - O est égale à $1,43$ Å donc à peu près double, ce qui indique un fort caractère de double liaison (rayon de covalence simple $1,70$ double $1,49$). L'angle O - S - O mesure 119° (fig. 13.)



Fig. 13

(6) CROSS-BROCKWAY - Journ. of. chem. Phys. 3.821.1935 -
DAILEY-GOLDEN-WILSON Phys. Rev. 72.871.1947 -

Les liaisons sont équivalentes, la molécule est plane.
(fig.16). Le squelette SO_2 de la molécule peut donc être considéré comme dérivant de l'hybridation trigonale sp^2 . Les 2 premières directions de localisation électronique coïncidant avec les liaisons SO, la 3ème direction étant attribuée à un doublet de non liaison du Soufre. Des électrons mobiles renforcent le Couplage le long des liaisons SO.

Les schémas ci-dessous résument cette interprétation :

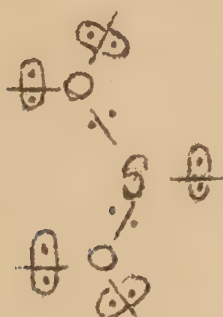


Fig. 14

1 - Schéma de la répartition électronique des électrons localisés.

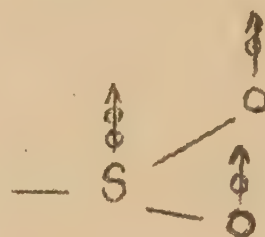


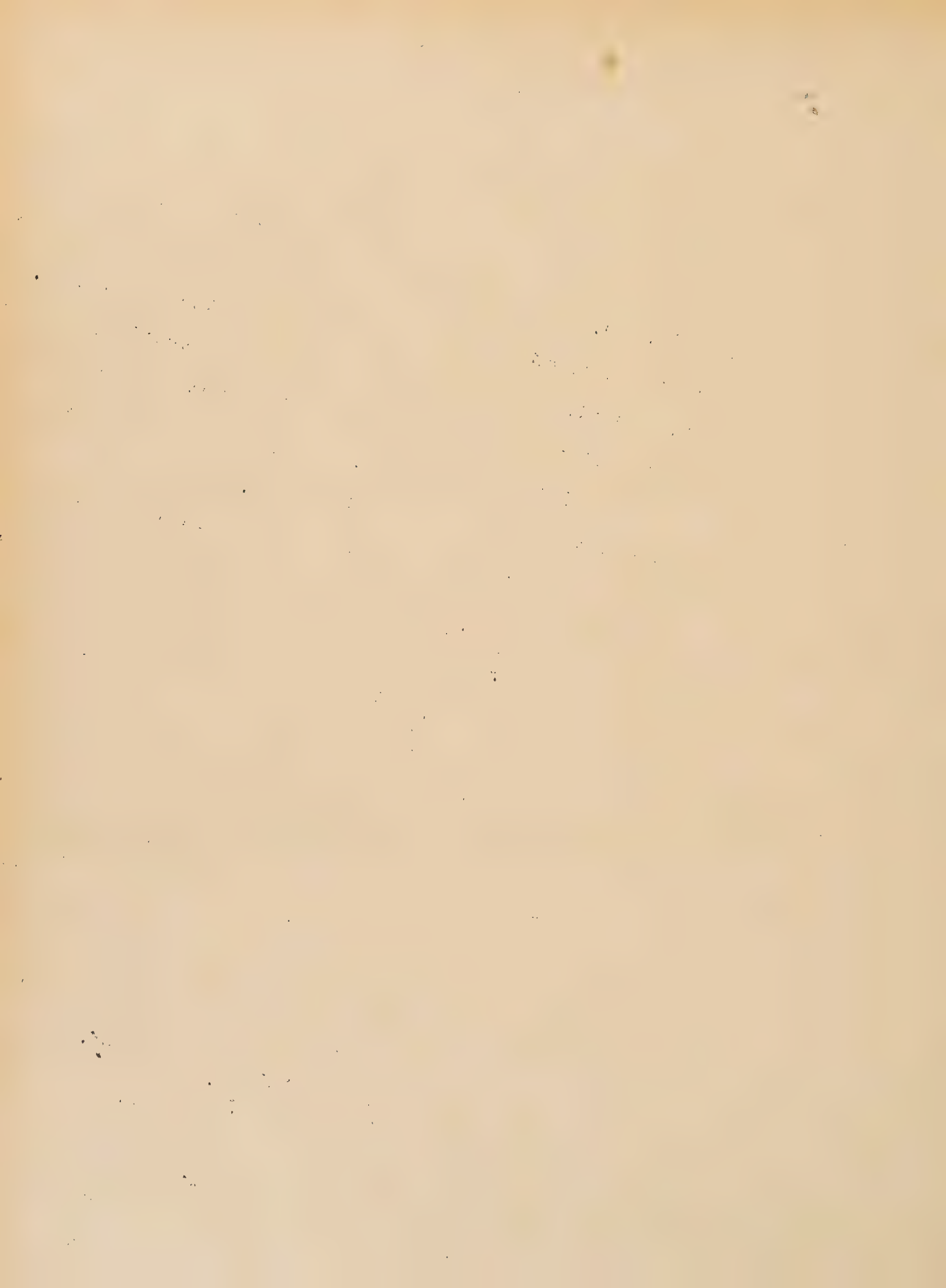
Fig. 15

2 - Schéma de répartition électronique des électrons non localisés.



Fig. 16

En résumé les 4 molécules considérées peuvent être schématisées à l'aide des représentations suivantes : (fig. 17).



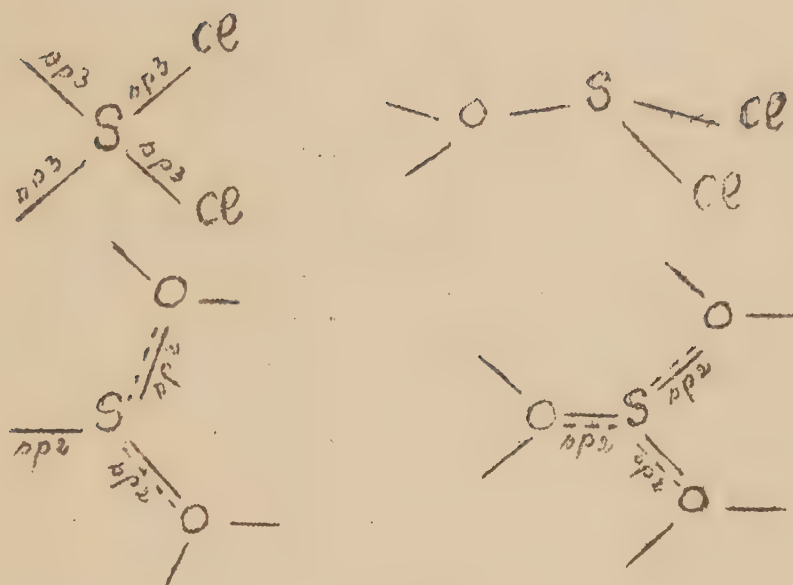


Fig. 17

Sur ces schémas les traits pleins représentent soit les liaisons de 6 soit des directions de doublets.

Les traits tiretés représentent des électrons mobiles.

Dans la suite, nous simplifierons ces représentations en n'indiquant plus le caractère d'hybridation ni les électrons mobiles.

2 - Discussion -

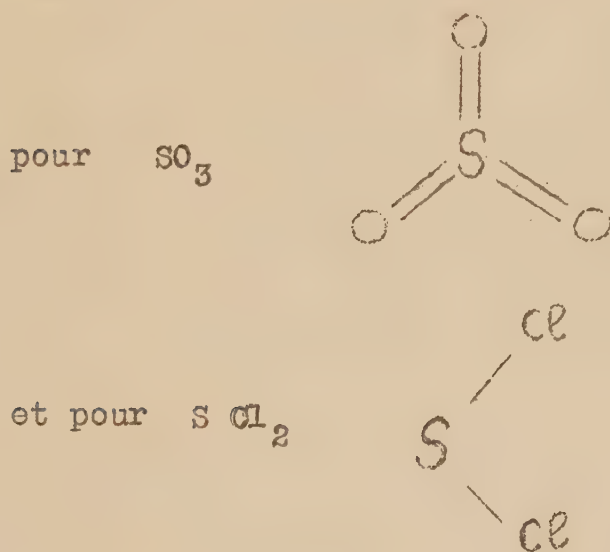
a) Interprétation du mécanisme des réactions étudiées -

Les résultats expérimentaux que nous venons de relater concernant l'étude du mécanisme de la réaction $\text{SO}_3 + \text{SCl}_2$ nous ont conduit à admettre qu'environ 85% des atomes de soufre du bichlorure de soufre se retrouvaient dans le chlorure de thionyle mais que 15 % environ de ces atomes se retrouvaient sur l'anhydride sulfureux. En conséquence, nous serons amené à admettre

deux mécanismes, l'un principal puisqu'intervenant à raison de 85%, l'autre secondaire. Nous allons, dans ce qui suit, essayer d'interpréter les différents mécanismes possibles.

- Etude du mécanisme principal -

Sinon examinons la représentation des deux molécules qui sont planes comme nous l'avons indiqué précédemment, nous aurons la représentation suivante :



Au cours de la réaction, la molécule de bichlorure de radiosoufre peut venir choquer la molécule d'anhydride de la façon suivante : (fig. 18).

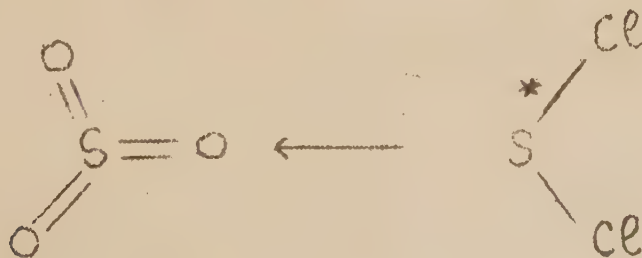


Fig. 18

dans ces conditions, on peut admettre la formation d'un complexe intermédiaire de la forme suivante : (Fig. 19)

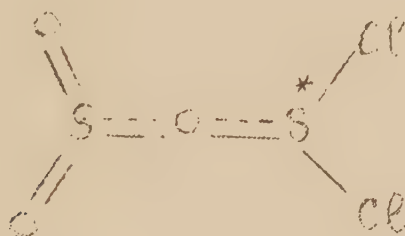


Fig. 19

Cette nouvelle molécule, instable, se dissocierait avec la formation de deux nouvelles molécules; l'une SO_2 et l'autre $\text{S}^* \text{O} \text{Cl}_2$, renfermant le radiosoufre, l'atome d'oxygène de cette dernière provenant de la molécule de SO_3 : (Fig. 20)

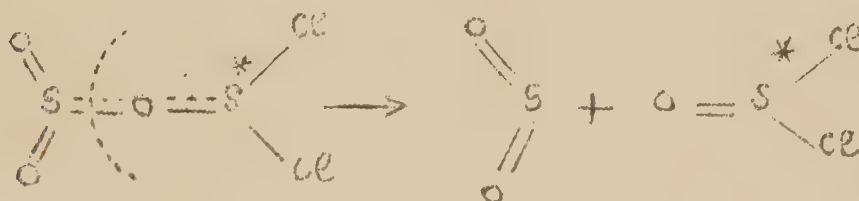


Fig. 20

- Etude du mécanisme secondaire :

Pour expliquer l'activité observée sur l'anhydride sulfureux, nous pourrions formuler les hypothèses suivantes :
lère hypothèse - On peut supposer qu'il existe un deuxième mécanisme que nous pouvons représenter de la manière suivante :

Reprenons l'image des 2 molécules.

Soit :



nous savons qu'elles sont planes et nous savons aussi comment on peut imaginer une première combinaison. Supposons maintenant que ces molécules se rencontrent en sens inverse et perpendiculairement l'une par rapport à l'autre (elles s'emboîtent en formant un angle de 90°).

Nous aurons donc la réaction suivante (Fig. 21).

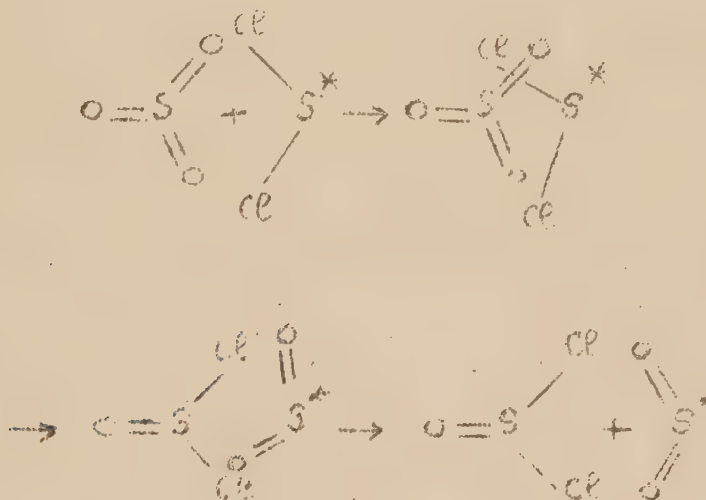


Fig. 21

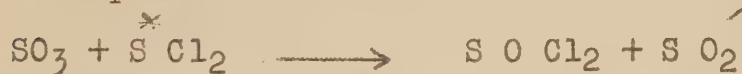
Comme dans le premier mécanisme, les 2 molécules viennent se choquer, mais en plus elles s'emboîtent profondément, de ce fait nous aurons une réorganisation totale lors de la dissociation de la molécule complexe.

Nous aurons création de 2 nouvelles liaisons, l'une avec le S du SO₃ et les chlores du S^{*} Cl₂, l'autre avec le S^{*} du S Cl₂ et les oxygènes du SO₃, nous avons donc un échange chlore-oxygène et formation de 2 molécules, l'une renfermant le radiosoufre (S^{*} O₂) l'autre le soufre inactif (SOCl₂).

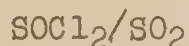
D'après les résultats expérimentaux, ce mécanisme est peu probable, mais néanmoins existerait avec un faible pourcentage (environ 15%) la majeure partie de la réaction s'effectuant selon le premier processus.

2ème hypothèse - Une deuxième interprétation pourrait en partie, expliquer ce phénomène.

Reprenons la réaction :



où la probabilité de formation du SOCl₂ contenant le soufre du SCl₂ est la plus grande. Nous pouvons nous attendre à des phénomènes d'échange nombreux, notamment dans les systèmes :



ce qui permettrait d'expliquer la présence d'une faible activité observée sur le SO₂.

- Conclusion -

Afin d'interpréter les résultats expérimentaux mentionnés précédemment, nous avons été conduit à admettre plusieurs mécanismes.

Tout d'abord un mécanisme principal qui serait un simple transfert d'atomes d'oxygène de la molécule d'anhydride à la

molécule de bichlorure de soufre, ceci intervenant à raison de 85 %.

Ensuite un mécanisme secondaire mettant en jeu deux hypothèses; l'une admettant une réorganisation totale du système, l'autre faisant intervenir des phénomènes d'échange d'atomes de soufre dans ce système. Ce mécanisme secondaire intervenant seulement à raison de 15 % environ.

2 - Mécanisme de la réaction :



Les résultats expérimentaux nous montrent que, dans cette réaction, la totalité des atomes de soufre du chlorure de thionyle provient du bichlorure de soufre au début de la réaction à température ambiante, et que c'est seulement à chaud et après un certain temps qu'un second mécanisme interviendrait puisqu'alors on observe de l'activité sur l'anhydride sulfureux.

Comme dans le cas de la réaction précédente, la même hypothèse, faisant intervenir un transfert d'atomes d'oxygène peut, à priori être formulée pour imaginer le mécanisme principal de cette nouvelle réaction. En fait, cette dernière ne diffère de la précédente que par l'adjonction d'un groupement - HCl à la molécule d'anhydride sulfurique.

Nous aurons donc le schéma suivant : (fig. 22).

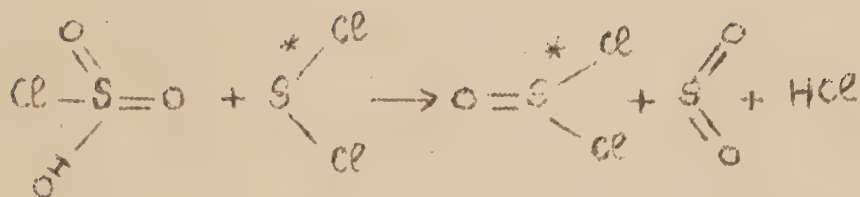


Fig. 22

Au cours de la réaction, la molécule de bichlorure de radiosoufre peut venir choquer la molécule de chlorhydrique de la façon suivante :(fig. 23)

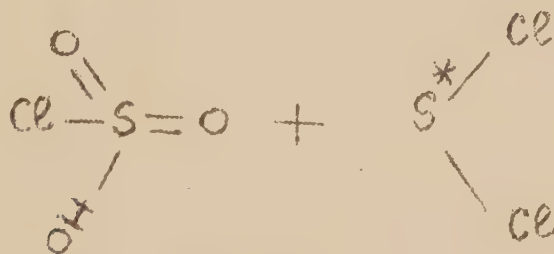


Fig. 23

et former un complexe de la forme (Fig. 24):

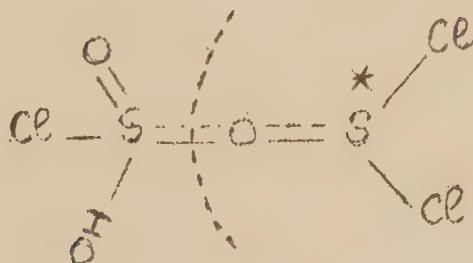


Fig. 24

qui se dissocierait en conduisant à la formation de deux molécules; l'une $\text{S}^* \text{OCl}_2$ renfermant un atome d'oxygène provenant d'un transfert de la molécule de chlorhydrique à la molécule de bichlorure de soufre, l'autre probablement une molécule de la

forme $\text{SO}_2 \text{HCl}$ qui, instable se dissocierait à son tour pour donner une molécule de SO_2 et une molécule d'acide chlorhydrique.

Ce mécanisme interviendrait donc en totalité à froid. Pour expliquer la présence d'activité relevée sur l'anhydride sulfurique à chaud, nous serons conduit à supposer un second mécanisme analogue à celui imaginé dans la réaction précédente.

Nous pouvons, en effet, supposer que la combinaison entre les deux molécules, qui sont planes, pourra se faire par rencontre des deux molécules perpendiculairement l'une par rapport à l'autre; elles pourront s'emboîter profondément et permettre une réorganisation totale du système complexe lors de la dissociation de celui-ci. Reprenons donc les deux molécules et examinons ce phénomène.

1^{re}/- les deux molécules se rencontrent dans un plan perpendiculaire l'une par rapport à l'autre (fig. 25)

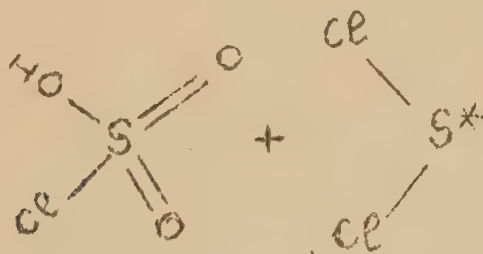
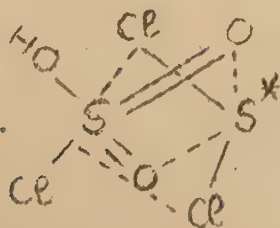


Fig. 25

2^e/- elles s'emboîtent pour former un système complexe : (Fig.26)



les traits pointillés indiquent de quelle manière vont s'effectuer les nouvelles liaisons -

fig. 26

32/- elles se dissocient en formant une molécule d'anhydride sulfureux et un second complexe : (Fig. 27).

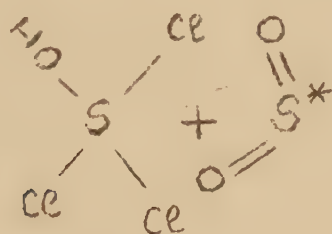


Fig. 27

Ce second complexe pourra à son tour se dissocier et donner une molécule d'acide chlorhydrique et enfin la molécule de chlorure de thionyle (Fig. 28)

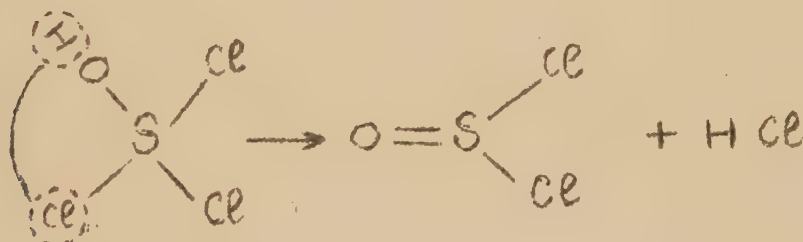


Fig. 28

En définitive, nous retrouvons la molécule de chlorure de thionyle renfermant l'atome de soufre de la chlorhydrine, tandis que l'atome de soufre du bichlorure constituera la molécule d'anhydride sulfureux.

Enfin, l'hypothèse faisant intervenir des phénomènes d'échange dans les systèmes SO_2/SCl_2 , $\text{SO}_2/\text{SOCl}_2$ pourrait expliquer, en partie ce mécanisme secondaire.

Le mécanisme d'un simple transfert d'atomes d'oxygène serait le seul à intervenir au début de la réaction et à froid,

tandis que le mécanisme secondaire n'interviendrait qu'en fin de réaction et à chaud. Ce mécanisme peut s'interpréter en utilisant les mêmes arguments que dans le cas de la première réaction.

b - Conclusion générale sur les deux réactions

chimiques étudiées -

Si nous comparons les résultats de la réaction :



avec ceux de la réaction :



il ne nous est pas interdit d'admettre que dans cette dernière, le mécanisme du transfert d'atomes d'oxygène serait le seul à intervenir totalement au début de la réaction et à froid.

Dans les deux cas, nous sommes en présence d'un mécanisme secondaire qui fait intervenir deux hypothèses. Afin de vérifier la seconde hypothèse nous avons étudié les phénomènes d'échange d'atomes de soufre dans les systèmes précités. C'est ce qui fait l'objet de la suite de cette étude.

D - ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES
DE SOUFRE DANS LES SYSTEMES CONSTITUES, D'UNE PART,
PAR DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX ET DU BICHLORURE DE SOUFRE,
DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX ET DU CHLORURE DE THIONYLE
D'AUTRE PART DU BICHLORURE DE SOUFRE ET DU
CHLORURE DE THIONYLE

1 - Généralités

Ces deux échanges ont été effectués, tout d'abord dans des conditions aussi semblables que possible à celles utilisées lors de l'étude du mécanisme de la réaction $\text{SO}_3 + \text{SCl}_2$; soit 40 minutes à température ordinaire suivies, de 10 minutes à 40° puis à une température plus élevée.

Les réactions d'échange sont effectuées dans l'appareil ayant servi à l'étude du mécanisme de la réaction $\text{SO}_3 + \text{HCl} + \text{SCl}_2$ auquel on a adjoint un générateur d'anhydride sulfureux constitué par une fiole d'erlen meyer de 150 cc. munie d'une ampoule à brome et d'un tube à dégagement, un laveur de boules contenant 1 cc. d'eau, une garde à chlorure de calcium afin de laver et sécher le courant d'anhydride, et un piège dont le but est de retenir le bichlorure de radiosoufre dans le cas d'une dépression (ce qui est fréquent en fin de réaction).
(fig. 29)

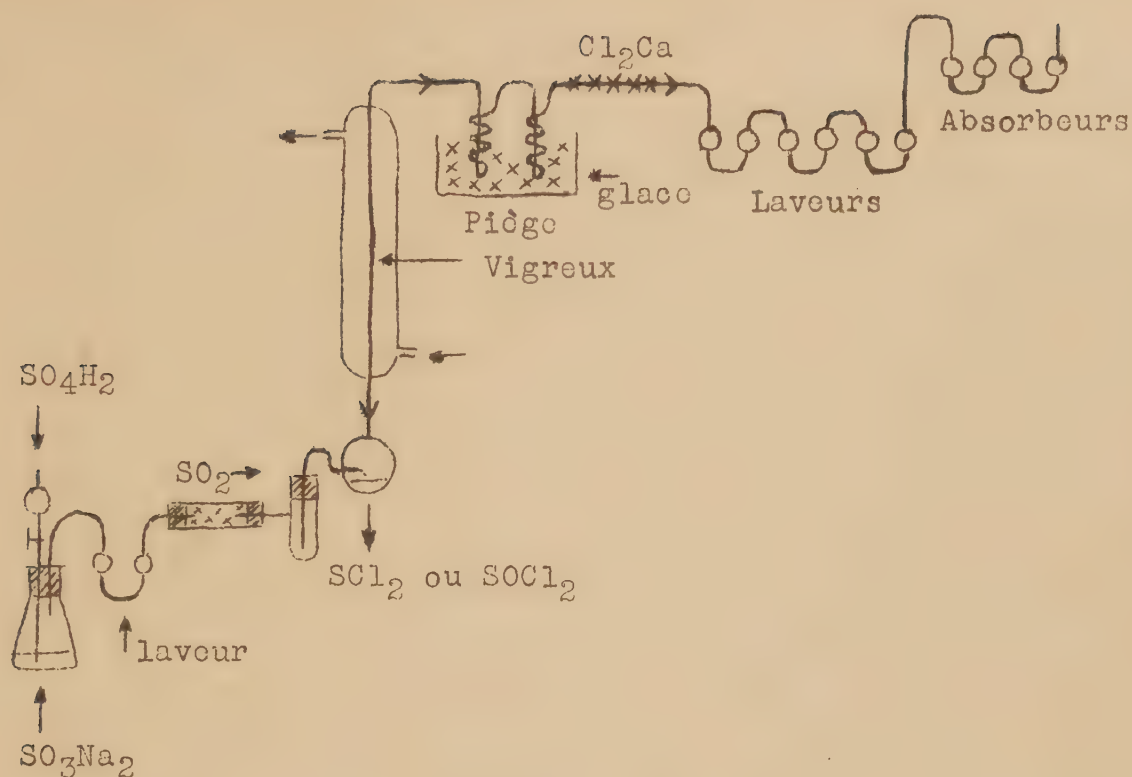


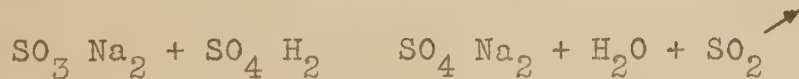
Fig. 29

2 - Echange dans le système anhydride sulfureux,
bichlorure de radiosoufre -

a) Préparation des substances -

- le bichlorure de radiosoufre est préparé à partir du soufre 35 dans le microappareil cité précédemment. Ce bichlorure actif obtenu est dilué dans une quantité connue de bichlorure inactif afin d'obtenir une activité spécifique suffisante sur le sulfate de baryum formé à partir des produits finaux de la réaction. Le mélange est enfin purifié par distillation à pression ordinaire.

- l'anhydride sulfureux est produit par action de l'acide sulfurique dilué au tiers sur du sulfite neutre de sodium suivant la réaction :



b) Mode opératoire -

On introduit 3.5 g. de bichlorure de radiosoufre dans le ballon réactionnel, 2 g. de sulfite neutre de sodium (cette quantité correspond à une masse de soufre égale à la moitié de celle contenue dans le bichlorure) dans la fiole d'erlen-meyer et environ 10 cc d'acide sulfurique au tiers dans l'ampoule à brome.

Les serpentins sont entourés de deux vases Deward contenant un mélange réfrigérant constitué de glace et d'acétone. Les laveurs contiennent 3 cc. d'eau.

L'appareil se termine par un absorbeur contenant 2 cc d'une solution concentrée de soude.

Ces conditions réalisées, l'appareil est en ordre de marche. Il suffit de faire tomber l'acide sulfurique sur le sulfite et de régler le débit d'anhydride de telle façon que le dégagement dure environ 50 à 60 minutes.

Au bout de 40 minutes on porte le ballon réactionnel vers 40° pendant 10 minutes par l'intermédiaire d'un bain-marie thermostatique.

Dans l'étude de l'échange fait à 50° pendant 1 h. le bichlorure de soufre est porté à cette température avant tout dégagement d'anhydride puis maintenu pendant 1 h. à cette même température pendant le passage de l'anhydride.

c) Traitement des échantillons -

Après ce temps de contact, la solution de sulfite de

sodium est précipitée à l'état de sulfate de baryum après oxydation comme il est décrit précédemment.

Le bichlorure de soufre recueilli dans un ballon de 50 cc. muni d'un réfrigérant ascendant est soumis à une ébullition pendant 10 minutes suivie d'une distillation afin d'éliminer l'anhydride sulfureux dissout (x).

Après hydrolyse et oxydation du bichlorure, le soufre de celui-ci est précipité à l'état de sulfate de baryum. Un étalon de bichlorure est constitué à l'état de sulfate de baryum.

d) Mesures -

Les mesures sont effectuées sur des masses égales de sulfate de baryum dans des porteurs circulaires en plexiglass.

Les tableaux suivants donnent les valeurs obtenues au cours de cette étude

- dans les mêmes conditions que la réaction $\text{SO}_3 + \text{SCl}_2$ soit 40 minutes à température ordinaire suivies de 15 minutes à 40°

Activités spécifiques en coups/min. mesurées sur des masses égales de $\text{SO}_4 \text{ Ba}$ provenant de :

Etalon pur de SCl_2	SCl_2 après échange	SO_2 après échange	% d'échange
584	756	0	0
576	560	16	8
483	531	11	6

(x) Comme on peut le constater dans les tableaux cette séparation n'est pas parfaite par contre dans l'échange étudié à 50° elle est excellente.

- à 50° pendant 60 minutes :

54I3	:	55I6	:	II	:	<I
54I3	:	5546	:	29	:	<I
	:		:		:	

3 - Echange dans le système anhydride radiosulfureux chlorure de thionyle -

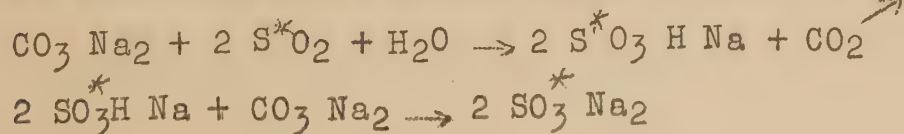
a) Préparation des substances -

- L'anhydride radiosulfureux est préparé à partir de radiosulfite neutre de sodium anhydre obtenu par saturation, d'une solution saturée de carbonate neutre de sodium, par un courant d'anhydride radiosulfureux.

Ce dernier étant obtenu de la manière suivante :

On fait une solution de carbonate de sodium renfermant 2,120 g. de ce sel dans 6 cc. d'eau, cette solution est divisée en deux parties. L'une est saturée par de l'anhydride radiosulfureux produit par combustion de 600 mg de radiosoufre. Puis, cette solution est mélangée à la seconde portion de carbonate. Le sel qui précipite est séparé des eaux mères par décantation, lavé par 20 cc d'une solution hydroalcoolique puis par de l'alcool et enfin séché à l'étuve à 110°. Toutes ces opérations se font en atmosphère d'azote. Dans ces conditions, et après analyse, le radiosulfite neutre obtenu contenait seulement 2 à 3 % de sulfate.

Les équations mises en jeux sont les suivantes :



Pour nos expériences, ce radiosulfite est remis en solution dans 100 cc. d'eau à laquelle on a ajouté une quantité déterminée de sulfite inactif (cette quantité qui varie d'une expérience à l'autre dépend de l'activité spécifique initiale du radiosoufre 35)

La solution est filtrée, puis on fait cristalliser le sulfite par évaporation et le deshydrate à l'étude à 110°.

- Le chlorure de thionyle pur est obtenu par distillation de SOCl_2 commercial en présence du dixième de son volume d'huile de lin qui fixe les impuretés.

b) Mode opératoire -

On introduit 3,5 g. de chlorure de thionyle dans le ballon réactionnel et 2 g. de radiosulfite dans le générateur d'anhydride sulfureux.

Le temps de contact et la température sont identiques à ceux de l'échange précédent, toutefois la deuxième étude est faite à 66° et non à 50° pendant 60 minutes.

c) Traitement des échantillons -

La solution de sulfite contenue dans les absorbeurs à soude est oxydée et précipitée à l'état de sulfate de baryum.

Le chlorure de thionyle est purifié au reflux pendant 10 minutes, puis distillé et enfin hydrolysé, oxydé et précipité à l'état de sulfate de baryum. Un étalon de radiosulfite à l'état de $\text{S}^* \text{O}_4 \text{Ba}$, est constitué en oxydant à chaud par de l'eau oxygénée à 10 volumes, 100 mg de $\text{S}^* \text{O}_3 \text{Na}_2$ initial.

d) Résultats -

Les valeurs obtenues sont groupées ci-dessous :

a) échange réalisé dans les mêmes conditions que la réaction $\text{SO}_3 + \text{SOCl}_2$ (40 minutes à température ordinaire suivies de 10 minutes à 40°).

Activités spécifiques en coups/min. mesurées sur des masses égales de $\text{SO}_4 \text{ Ba}$ provenant de :

Etalon pur de S^*O_2	SO_2 après échange (*1)	SOCl_2 après échange	% d'échange (*2).
664	982	42	14
3.017	3.141	143	14
1.882		72	11.5
1.882		80	13

(*1) La quantité de soufre dans le SO_2 est dans le rapport $\frac{1}{2}$ visà-vis de celle du SOCl_2

(*2) Les faibles pourcentages trouvés proviennent d'une mauvaise séparation à froid, par contre celle-ci est excellente à chaud.

b) à 66° pendant 60 minutes

613	629	2	< 1
846	896	1	< 1

4 - Echange dans le système bichlorure de radiosoufre,
chlorure de thionyle -

a) Préparation des produits

Le bichlorure de radiosoufre ainsi que le chlorure de thionyle ont été préparé et purifié de la même manière que dans les études précédentes.

b) Mise en contact des deux substances -

Les quantités de produits mis en présence ont été de 5 g. de bichlorure de radiosoufre pour 5,7 de chlorure de thionyle.

- Echange étudié à température ordinaire suivie d'une séparation à 57° -

Les produits sont mélangés, maintenus à l'abri de la lumière pendant 16 h. puis séparés par distillation à pression ordinaire.

- Echanges étudiés à une température plus élevée -

Avant de les mélanger, les deux substances sont portées à la température désirée pendant 10 minutes dans un bain marie thermostatique; on opère de la manière suivante :

Le chlorure de thionyle pur est placé dans un tube en pyrex de 1,5 cm de diamètre.

Le bichlorure de radiosoufre est placé dans un tube mince en verre ordinaire de 1 cm de diamètre que l'on scelle. Cette ampoule est introduite dans le premier tube renfermant le chlorure de thionyle, ce dernier tube est ensuite scellé et porté dans le bain-marie. Au bout de dix minutes l'ampoule interne est rompue par une agitation brutale et les 2 liquides se mélangent après une nouvelle agitation. Le tube est à nouveau maintenu dans le bain-marie pendant le temps désiré.

c) Séparation -

Le tube est refroidi brusquement dans un mélange réfrigérant à -15° et le mélange est transvasé dans un semi-microappa-

reil à distiller muni d'une colonne Vigreux. La distillation est conduite comme suit : on chauffe lentement par l'intermédiaire d'un bain d'huile, la portion passant entre 50 et 61° est redistillée ensuite afin d'obtenir le bichlorure de soufre dans l'intervalle 56° - 58°.

La partie passant entre 61° et 73° est éliminée; à ce moment le volume du distillat qui est réduit à 1 cc.5 est porté à 3 cc. par addition du chlorure de thionyle pur inactif. Après mélange et addition de 3/10 cc. d'huile de lin, le chlorure de thionyle est distillé. La portion passant à 78° est récupérée et est constitué par du SOCl_2 pur.

Les expériences portant une astérisque dans les tableaux (*) n'ont pas subi cette purification (la distillation a été effectuée sans ajouter de chlorure de thionyle pur inactif, néanmoins chaque composé a été redistillé), mais comme on le voit en comparant les valeurs obtenues dans ce cas à celles obtenues lors d'une purification, elles sont parfaitement correctes.

d) Traitement des échantillons -

Tous les produits ainsi que l'étalon sont précipités à l'état de sulfate de baryum.

e) Mesures - résultats -

Les mesures sont faites également sur du sulfate de baryum et les valeurs obtenues sont rassemblées dans les tableaux suivants :

- 16 h. à froid suivi d'une séparation à 57° :

Activités spécifiques coups/min. mesurées sur des masses égales de SO_4Ba provenant de :

Etalon pur de S^*Cl_2	SCl_2 après échange	SOCl_2 après échange	% d'échange
208	152	50	50 (*)
82	56	16	44 (*)
240	216	64	45 (*)

- à 60° pendant 2 h.

1549	1033	306	45
------	------	-----	----

- à 89° pendant 2 h.

2727	1400	1228	93
1539	1030	626	75
5025	2794		100 (1)
5025	2546		100 (1)
2828	1668		100 (1)

(1) les pourcentages sont calculés par rapport à l'étalon.

5 - Conclusion -

1°/- Dans le système faisant intervenir l'anhydride sulfureux,

il n'a pas été observé d'échange d'atomes de soufre

- à 50° pendant 1 h. entre l'anhydride et le bichlorure de soufre.

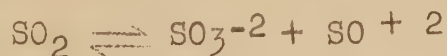
- à 66° pendant 1 h. entre l'anhydride et le chlorure de thionyle.

29/- Il a été observé un échange complet d'atomes de soufre entre le bichlorure de soufre et le chlorure de thionyle après 2 h. à 89°.

39/- A titre d'information, nous rappelons que Voge et Libby (7) ainsi que Huston et Norris (8) n'ont pas observé d'échange d'atomes de soufre entre l'anhydride sulfureux et l'anhydride sulfurique après 17 h. à 280°, 3 h. à 50° en présence d'eau mais un échange lent à 335° en 24 h. accéléré par la présence d'eau ou d'absorbants en platine.

49/- Récemment, Grigg et Alias (9) ont montré qu'il n'y avait pas d'échange d'atomes d'oxygène entre l'anhydride sulfureux liquide et le chlorure de thionyle à 0°, en utilisant l'isotope O^{18} .

Ces résultats détruisent la théorie de JANDERS (10) qui admettait, pour la molécule de SO_2 liquide entrant en réaction, l'équilibre ionique suivant :



et pour la molécule de chlorure de thionyle, l'équilibre suivant :



(7) VOGEL-LIBBY - Journ. Am. Chem. Soc. 59.2474.1937
VOGE ib. 62.1032.1939

(8) HUSTON-NORRIS non publié

(9) GRIGG, LAUDER - Trans. Faraday. Soc. 1950.46.12.1039.41

(10) JANDER'S - Z. Physik. Chem. A 1937.178.57 179.43

En résumé nous avons :

Pas d'échange d'atomes de soufre	"	Echange faible d'atomes de soufre	"	Echange complet d'atomes de soufre
-----	"	-----	"	-----
Systèmes	conditions	systèmes	conditions	systèmes conditions
SO ₂ /SCl ₂	50% - 1h.			
SO ₂ /SOCl ₂	66% - 1h.			
		50 % 60%		89% pen-
		SCl ₂ /SOCl ₂ pendant		SCl ₂ /SC Cl ₂ dant 2 h.
		2 h.		
SO ₃ /SO ₂	17 h. à 280	SO ₃ /SO ₂	24h. 335%	
SO ₃ /SO ₂	3h. 50%			
	présence			
	d'eau			

Pas d'échange d'atomes d'oxygène entre SO₂ liquide et SOCl₂ à 0°.

- Interprétation sur les phénomènes d'échange d'atomes de soufre dans les systèmes SO₂/SCl₂, SO₂/SOCl₂, SOCl₂/SCl₂.

a) cas du système SOCl₂/SCl₂

Nous avons observé un échange seulement dans le cas du système constitué par SO Cl₂/SCl₂. Ce fait est important car cet échange est le seul cas où un simple transfert d'atomes d'oxygène est possible. En effet, examinons le mécanisme : la molécule de bichlorure est plane, la molécule de chlorure de thionyle est légèrement pyramidale comme nous l'avons vu (afin de faciliter les représentations nous schématiserons les molécules comme suit : (fig.30)



fig. 30

nous pourrions imaginer le phénomène suivant : choc de la molécule de bichlorure sur la molécule de chlorure de thionyle avec formation d'un composé intermédiaire (fig.31).

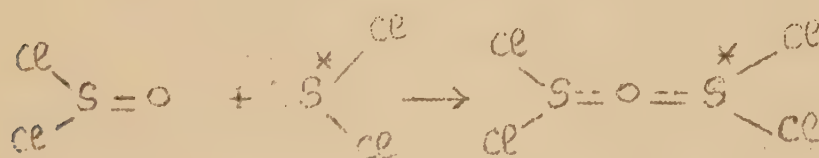


Fig. 31

Ce complexe instable peut se dissocier et former à nouveau les 2 molécules initiales : SCl_2 et $\text{S}^* \text{OCl}_2$, cette dernière étant constituée à partir du bichlorure initial, l'atome d'oxygène provenant du transfert entre les deux molécules, comme le montre le schéma suivant : (fig. 32)

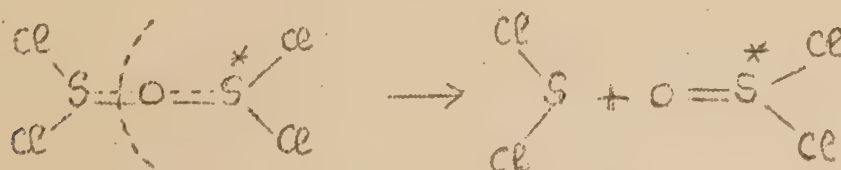


Fig. 32

b) cas des systèmes SO_2/SCl_2 , $\text{SO}_2/\text{SOCl}_2$

Dans le cas des échanges dans les systèmes SO_2/SCl_2 $\text{SO}_2/\text{SOCl}_2$ les non échanges observés sont tout à fait en accord avec l'idée qu'il est difficile d'imaginer un mécanisme simple.

c) Cas du système SO_2/SO_3 -

Le cas de l'échange dans le système SO_2/SO_3 est plus particulier puisqu'on n'observe aucun échange à température ordinaire et que c'est seulement à 335° et après 24 h. que l'on observe un échange faible d'atomes de soufre ce fait pouvant s'expliquer facilement en considérant qu'à cette température l'anhydride sulfurique est dissocié.

E - CONCLUSIONS GENERALES -

En conclusion, il semble que le mécanisme principal des réactions $\text{SO}_3 + \text{SCl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{SOCl}_2$



puisse s'interpréter comme un transfert d'atome d'oxygène de la molécule d'anhydride sulfurique ou de chlorhydrine sulfurique à la molécule de bi-chlorure de soufre.

Mais, nous n'avons pu expliquer d'une façon claire l'origine du petit pourcentage d'atomes de soufre, que l'on retrouve dans la molécule d'anhydride sulfureux, en provenance de la molécule de bichlorure de soufre, à 40% après 1 h.

L'hypothèse des phénomènes d'échange suivant la réaction principale semble devoir être écartée.

CHAPITRE TROISIEME

ETUDE DE QUELQUES REACTIONS D'ECHANGE ISOTOPIQUE

FAISANT INTERVENIR L'ATOME DE SOUFRE, A L'AIDE

DU RADIOSOUFRE 35

- 1 - ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES DE SOUFRE DANS LE SYSTEME CONSTITUE PAR DU SOUFRE COLLOIDAL ET DU THIOSULFATE DE SODIUM -
- 2 - ETUDE DES PHENOMENE D'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES DE SOUFRE DANS LE SYSTEME CONSTITUE PAR DU SOUFRE COLLOIDAL ET DU SULFATE DE SODIUM -
- 3 - ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES DE SOUFRE DANS LE SYSTEME CONSTITUE PAR DU SULFATE DE SODIUM ET DU THIOSULFATE DE SODIUM -

Dans ce chapitre, nous étudions diverses réactions d'échange, avec le radiosoufre comme indicateur, dans le but de faire une synthèse générale des réactions d'échange relatives aux ions des sulfates et des thiosulfates, déjà étudiées par divers auteurs.

ETUDE DE QUELQUES REACTIONS D'ECHANGE ISOTOPIQUE
FAISANT INTERVENIR L'ATOME DE SOUFRE, A L'AIDE
DU RADIOSOUFRE 35

A - ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES DE SOUFRE
DANS LE SYSTEME CONSTITUE PAR DU SOUFRE COLLOIDAL (x) et
DU THIOSULFATE DE SODIUM -

1 - Etude du système : radiosoufre colloïdal (S_{35}^*), thio-
sulfate de sodium -

a) Préparation des substances -

La solution de radiosoufre colloïdal est obtenue en (11) dissolvant, dans II^ad'alcool absolu, 6 mg de soufre pur cristallisé additionné de 5 mg de radiosoufre 35 (S_{35}^*) de période 16 87,1 jours obtenu suivant la réaction nucléaire décrite précédemment.

Pour faire cette dissolution, on porte la suspension de soufre dans l'alcool à la température d'ébullition de ce dernier dans un ballon de 50 cc muni d'un réfrigérant à reflux. Après dissolution totale (ce qui nécessite environ 20 min. d'ébullition) on ajoute à cette solution 14 cc. d'eau froide, le ballon étant refroidi brusquement sous un courant d'eau froide. Le soufre

(x) nous le noterons dans la suite de l'exposé par le symbole (S_c) :

(11) WEIMARN-KAKAN - Kolloïd.Zeitschrift 8.215.1911 -

colloïdal ainsi obtenu se maintient en suspension pendant 48 h.

La solution de thiosulfate de sodium est préparée à partir de 11 mg. de soufre pur cristallisé intimement mêlés à 43 mg de sulfite neutre de radium anhydre. Le mélange est chauffé dans un semi-microballon de 3 cc. muni d'un réfrigérant à reflux avec 0,5 cc. d'eau, pendant 1 heure au bain-marie à 70°. Ensuite, on filtre et on fait cristalliser le thiosulfate obtenu que l'on redissout à nouveau dans 2 cc d'eau.

b) Mise en contact des produits -

La solution de thiosulfate est mélangée à la solution alcoolique de radiosoufre colloïdal contenue dans le ballon de 50 cc qui est agité et enfin bouché. Le mélange est maintenu en contact pendant 18 h. à température ordinaire soit environ 18°-20°. L'échange est étudié dans ces conditions de température et de temps invariables, le seul facteur variable étant le P_H de la solution qui est modifié par addition d'ammoniaque au demi. L'étude est faite à 3 valeurs de P_H différentes 3-4,9,14 Dans un cas (P_H 3-4) nous avons ajouté au mélange, une solution aqueuse à 10%, d'iodure de potassium, afin de voir si ce produit pouvait faciliter l'échange.

c) Séparation -

La séparation est effectuée par centrifugation, elle nécessite 1 h. pour une vitesse de rotation de 4.000 tours/min. On décante alors la solution alcoolique contenant le thiosulfate. Le soufre déposé est lavé par 2 fois avec 5 cc d'alcool puis

reprit par quelques cc de sulfure de carbone fraîchement distillé, et évaporé rapidement (nous rappelons qu'aucun échange d'atomes de soufre n'a été trouvé entre le soufre et le sulfure de carbone (12)).

d) Préparation des échantillons en vue de la mesure en
vue de l'activité -

Le soufre provenant de la solution sulfocarbonée est oxydé à l'état d'acide sulfurique par une ébullition avec un mélange d'acide nitrique concentré et de brome. A la solution ainsi obtenue et étendue à 200 cc, sont ajoutés 2 cc d'acide chlorhydrique concentré; enfin la liqueur est portée au voisinage de 70° et par addition d'une solution de chlorure de baryum à 5 %, on précipite le sulfate de baryum. Après avoir laissé reposer pendant 5 heures, on décante, filtre sur un filtre de modèle Süe.

La solution hydroalcoolique de thiosulfate de sodium est oxydée dans un grand cristalliseur en pyrex par 10 cc. d'acide nitrique concentré à l'ébullition en sulfate, puis précipitée à l'état de sulfate de baryum dans les conditions décrites ci-dessus.

D'autre part, un étalon de radiosoufre à l'état de sulfate de baryum est préparé par oxydation à l'ébullition, par le mélange $\text{Br}_2 + \text{NO}_3\text{H}$ concentré, de quelques milligrammes du radiosoufre initial.

e) Mesures -

Les précipités de sulfate de baryum après filtration sont lavés 3 ou 4 fois avec chaque fois 10 cc d'eau jusqu'à disparition des ions Cl^- (ce dont on s'assure par addition d'une solution à 40% de nitrate d'argent dans le filtrat) puis à l'acétone et essorés. On les sèche à 110° à l'étuve et on les laisse refroidir dans un dessiccateur contenant du chlorure de calcium comme desséchant. On pèse ensuite sur des porteurs des masses égales qui sont étalées comme il est décrit au paragraphe précédent (x). Chacun de ces précipités est mesuré à l'aide d'un compteur de Geiger-Muller à paroi-mince (3 mg.5/cm²)

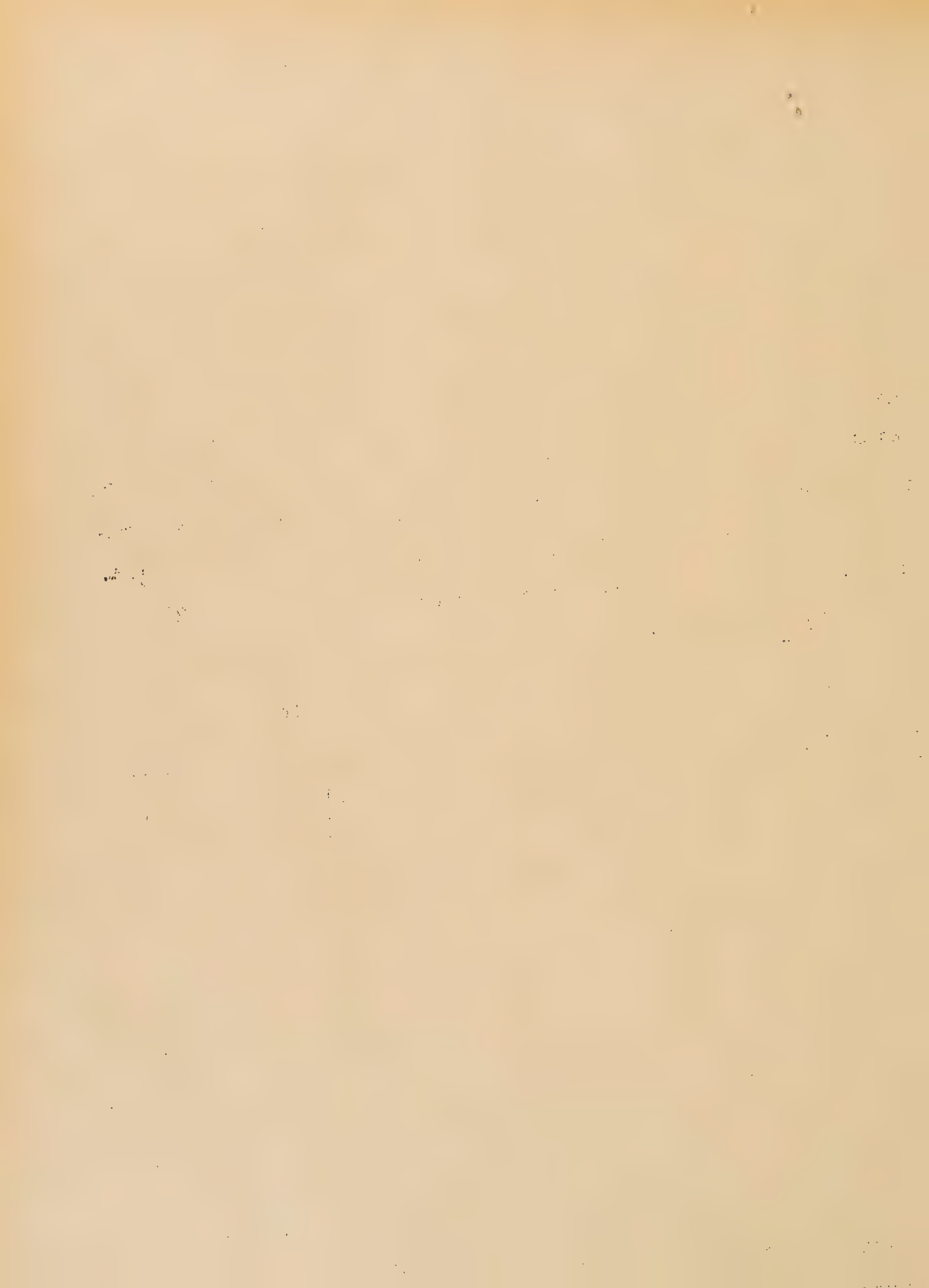
f) Résultats -

Le tableau suivant résume les valeurs obtenues :

Valeurs du PH	Activités spécifiques en coups/min. mesurées sur du sulfate de baryum provenant du :			% d'échange
	Soufre colloïd. étalon	Soufre Colloïdal après éch.	Thiosulfate après éch.	
3.4	2.324	1.928	80	7
3.4	2.324	2.048	48	4
3.4+IK	2.328	2.104	32	3
9	1.816	1.584	144	16 (xx)
14	8.144	7.233	885	21 (xx)

Remarque - (xx) Les valeurs plus fortes du taux d'échange dans ces deux cas s'expliquent par le fait que la méthode de séparation par centrifugation n'est pas rigoureuse et qu'en conséquence une partie de radiosoufre colloïdal peut être entraîné dans le Thiosulfate

(x) Voir chapitre I - Généralités sur l'utilisation du radiosoufre



2 - Etude du système : soufre colloïdal, radiothiosulfate de sodium -

Le radiothiosulfate de sodium ($S_2^* O_3 Na_2$) est préparé comme précédemment mais à partir de 5 mg. de Soufre inactif mélangé à 5 mg. de radiosoufre.

L'échange entre $Sc/S_2^* O_3 Na_2$) est étudié dans les mêmes conditions que précédemment. L'étalon est fait cette fois, à partir du radiothiosulfate que l'on oxyde et précipite à l'état de sulfate de baryum.

Le tableau ci-dessous confirme les valeurs précédentes :

Valeurs du PH	Activités spécifiques en coups/min! mesurées sur du sulfate de baryum provenant du			%
	Thiosulfate étalon	Soufre Colloïdal après éch.	Thiosulfate après éch.	d'échange
3.4	1.448	40	1.520	5
3.4	1.448	56	1.536	7
9	960	40	950	8
9	960	50	931	8
I4	8.164	I08	4.96I	4

3 - Conclusion -

Il n'a pas été observé d'échange d'atomes de soufre dans le système $Sc/S_2 O_3^{-2}$ après 18 h. à température ordinaire aux P_H 3.4; 3.4 + 1 K; 9, 14.

B - ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES DE SOUFRE
DANS LE SYSTEME CONSTITUE PAR DU SOUFRE COLLOIDAL (Sc) et
DU SULFATE DE SODIUM -

1 - Etude du système radiosoufre colloïdal (Sc), sulfate
de sodium -

a) Préparation des substances -

La solution de radiosoufre colloïdal est préparée comme précédemment soit 11 mg de soufre (6mg S + 5 mg S^{*}) dans 11 cc d'alcool absolu.

La solution de sulfate de sodium renferme 110 mg de $\text{So}_4 \text{ Na}_2$, 10 H_2O dans 2 cc d'eau.

b) Mise en contact des 2 solutions -

Les 2 solutions sont mélangées et l'échange est étudié pendant des temps et à des P_H tout à fait identiques à ceux utilisés dans l'étude du système soufre colloïdal/Thiosulfate de sodium.

c) Séparation - Préparation des échantillons -

Le mode opératoire employé pour la séparation et la préparation des échantillons est identique à celui utilisé dans l'étude du système $\text{Sc/S}_2\text{O}_3 \text{ Na}_2$. On fait un étalon de radiosoufre comme précédemment.

d) Mesures -

Le Tableau suivant indique les valeurs obtenues :

Valeurs du pH	Activités spécifiques			% d'échange
	en coups/minute mesurées sur du	sulfate de baryum provenant du		
	Soufre Colloïd. étalon	Soufre Colloïdal après éch.	Sulfate après échange	
3.4	3.744	4.104	48	2
8.9	3.744	3.200	8	< 1
14	3.744	3.320	120	6

Remarque : la remarque citée dans l'étude du système $\text{Sc/S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ intervient aussi ici pour expliquer les faibles pourcentages observés.

2 - Etude du système : soufre colloïdal, radiosulfate de sodium -

- La solution de soufre colloïdal est identique à la précédente.

- Le radiosulfate de sodium est préparé à partir du radiosoufre 35. Pour cela, on brûle 250 mg. de soufre radioactif mélangé à 250 mg. soufre inactif dans une atmosphère d'oxygène. On absorbe l'anhydride radiosulfureux ainsi formé par une solution concentrée et froide de soude en quantité calculée pour former le sulfite. On oxyde ensuite la solution de radiosulfite obtenue par une solution d'eau oxygénée à 50 volumes et on fait cristalliser par évaporation des eaux mères. Dans ces conditions, on obtient un sulfate de sodium à 10 molécules d'eau que l'on déshydrate à l'étuve à 150°. Pour l'étude de

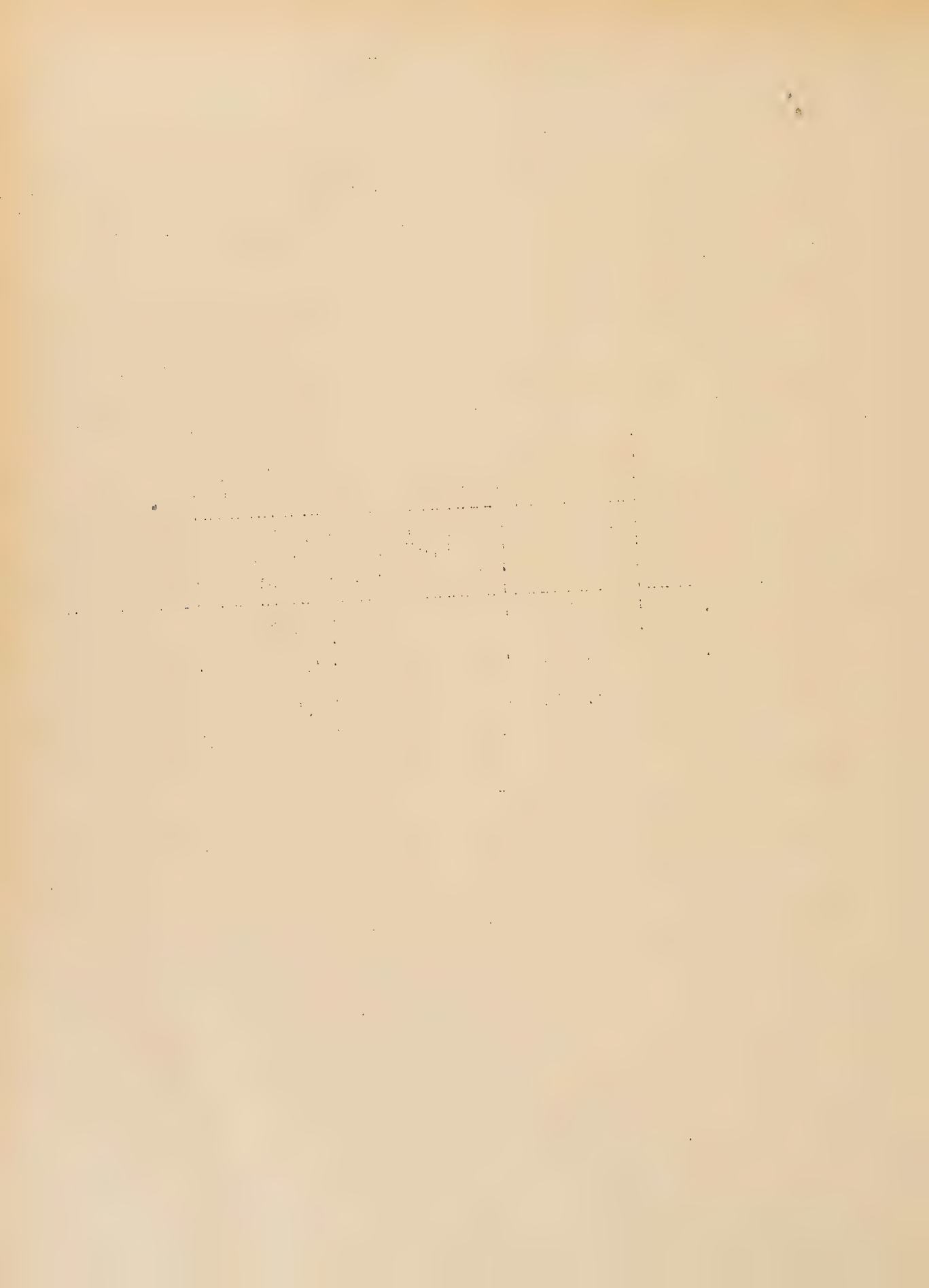
l'échange, 48 mg. de ce sulfate anhydre sont dissous dans 2 cc d'eau et on opère comme dans l'étude du système $\text{Sc}/\text{SO}_4\text{Na}_2$. On fait un étalon à partir du radiosulfate précipité directement à l'état de sulfate de baryum.

Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau ci-dessous et confirment les premiers résultats.

Valeurs du pH	Activités spécifiques en coups/minutes mesurées sur du sulfate de baryum provenant du			% d'échange
	sulfate étalon	Soufre Colloïdal après éch.	Sulfate après échange	
3.4	976	8	704	2
8.9	2.328	32	2.856	2
14	2.328	8	2.548	I

3 - Conclusion -

Il n'a pas été observé d'échange d'atomes de soufre dans le système $\text{Sc}/\text{SO}_4^{-2}$ après 18 h. à température ordinaire et à des PH de 3-4, 8-9, et 14.



C - ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES DE
SOUFRE DANS LE SYSTEME CONSTITUE PAR DU SULFATE DE SODIUM
ET DU THIOSULFATE DE SODIUM -

1 - Etude du système radiosulfate de sodium, thiosulfate
de sodium -

a) Préparation de substances

La solution de radiosulfate est préparée à partir de 142 mg. de ce sel dissous dans 5 cc d'eau (*1)

- La solution de thiosulfate de sodium sous la forme hydratée $S_2O_3 Na_2, 5 H_2O$ est faite à partir de 124 mg de ce sel dans 5 cc d'eau.

b) Mise en contact -

Les 2 solutions sont mélangées et laissées en contact pendant des temps déterminés à des températures déterminées en atmosphère d'azote (*2).

c) Séparation -

- Au mélange des 2 solutions, on ajoute une solution de 10% de nitrate de strontium à chaud. Dans ces conditions on forme SO_4Sr insoluble qui précipité et S_2O_3Sr reste en solution. Une filtration permet de séparer SO_4Sr du reste de la liqueur.

Le filtrat contenant le S_2O_3Sr est oxydé par du brome

(1) Le sulfate de sodium actif est lui-même préparé par évaporation et deshydratation à 150° d'une solution renfermant 1-g. de sulfate de sodium inactif, à 10 molécules d'eau dans 10 cc d'eau et 2 gouttes d'une solution d'acide sulfurique actif par son soufre provenant de Harwell.

(2) Les solutions maintenues à 100° pendant plusieurs heures se font dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, sur bain marie en atmosphère d'azote.

à l'ébullition afin de précipiter le sulfate de strontium.

d) Préparation des échantillons en vue de leur mesure.

Les précipités de sulfate de strontium sont, après filtration, lavés à l'eau distillée (3 à 4 fois par 20 cc d'eau à chaque lavage) et séchés à l'étuve à 110° et mis en dessiccateur. On constitue d'autre part, un étalon de sulfate, à l'état de sulfate de strontium par précipitation à chaud, par une solution de nitrate de strontium, de quelques mg. de radiosulfate de sodium initial en solution dans 10 cc. d'eau.

e) Mesure.

Les mesures sont faites sur des masses égales de sulfate de strontium après étalement (13).

Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau suivant :

Conditions d'échange.	Activités spécifiques en coups/minutes mesurées sur des masses égales de sulfate de strontium provenant de :			%
	'Etalon pur' de SO_4Na_2	SO_4Na_2 après éch.	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ après éch.	
Séparation immédiate, température ordinaire -	3.567	3.540	166	8 (xx)
20 h. température ordinaire	3.633	3.366	116	6 (x)
	3.625	3.381	123	7 (x)
1 h. 100° atmosphère d'azote	3.779	3.734	142	7 (x)
	3.779	3.385	174	9 (x)
7 h. 100° atmosphère d'azote	3.571	3.235	67	4 (x)

(13) Pour l'étalonnage et la mesure du sulfate de strontium, on opère comme pour le sulfate de baryum (voir chapitre I - Généralités)

2 - Conclusion -

Il n'a pas été observé d'échange d'atomes de soufre dans le système $\text{SO}_4^{-2}/\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ après 7 h. à 100° en atmosphère d'azote.

D - INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS -

1 - Rappel sur les réactions d'échange, déjà étudiées, faisant intervenir l'atome de soufre -

Afin de situer les résultats qui viennent d'être obtenus dans le cadre des connaissances actuelles concernant les échanges de soufre, nous allons rappeler ce que l'on sait sur les réactions d'échange faisant intervenir le soufre, les ions thiosulfates et les ions sulfates.

a) Systèmes où intervient l'atome de soufre seul.

- Echange d'atomes de soufre dans le système constitué par la molécule de soufre et le monochlorure de soufre.

On a observé un échange lent à température ordinaire entre ces 2 molécules et rapide à 100°. La chaleur d'activation de la réaction est assez forte puisqu'elle atteint 33 kcal. La vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration des molécules S_8 . (14)

b) Systèmes où intervient l'ion des thiosulfates.

✓ - Echange d'atomes de soufre entre l'ion des sulfures et l'ion des thiosulfates -

Remarque page précédente : (x) : Les faibles pourcentages observés dans ces cas proviennent d'une séparation incomplète et non d'un échange comme le confirme d'ailleurs le pourcentage obtenu lors d'une séparation immédiate (xx).

On n'a pas observé d'échange d'atomes de soufre entre ces deux ions en solution alcaline après 36 h. à 100° et en solution acide après 35 h. à 100° (18)

6 - Echange d'atomes de soufre dans le système constitué par de l'acide sulfurique concentré (96%) et de l'anhydride sulfureux -

a) Il a été observé un échange négligeable d'atomes de soufre en 48 h. à température ordinaire, un échange inférieur à 5 % à 100° en 48 h., un échange complet en moins de 5 h. à 280°. L'énergie d'activation de la réaction est de 22 Kcal/mol. (19).

b) Echange d'atomes de soufre dans le système constitué par de l'acide sulfurique concentré (97,2%) et de l'anhydride sulfureux gazeux -

Il a été trouvé un échange d'atomes de soufre de 50 % en 1,6 ans à 101° et en 7 h.5 à 211°. A la température de 25° il faudrait plus de 27 ans. L'énergie d'activation de la réaction est de 22 Kcal/mol (20). La pression du SO₂ utilisée ici est égale à la moitié de celle utilisée, dans l'échange précédent, par Harmon's.

2 - Dans le cadre d'une mise au point, bien que, n'apportant aucun argument dans notre discussion, il nous semble utile de signaler certaines réactions d'échange d'atomes de soufre déjà effectués.

(18) VOGÉ loc. cit.

(19) KM. HARMON MASTER'S THESE - University California Berkeley 1944 -

(20) NORRIS R.T.H. - Journ. Am. Chem. Soc. 72.3.1220.1950 -

a) échange d'atomes de soufre dans le système constitué par du sulfure de carbone et du soufre -

Cooley (21) n'a pas observé d'échange dans ce système à 100° en dissolvant du soufre dans du sulfure de carbone.

b) Echange d'atomes de soufre dans le système constitué par du sulfure de carbone et de l'hydrogène sulfuré.

Il a été observé (22) un faible échange (0,3%) d'atomes de soufre après 95 h. à 120° en solution benzénique dans ce système.

c) Echange d'atomes de soufre dans le système constitué par l'ion des sulfures et du sulfure de carbone -

On a observé un échange d'atomes de soufre entre l'ion des sulfures en solution aqueuse et le sulfure de carbone au contact de la phase aqueuse en présence de l'ion CS_3^{-2} (23)

Les concentrations étaient pour :

S^{-2} (0,5 M)

CS_3^{-2} (0,15M)

d) Echange d'atomes de soufre dans le système constitué par KS_2 et CS_2

On a observé un Echange complet entre ces 2 molécules (24)

Le tableau ci-après résume les différentes réactions d'échange dans les systèmes faisant intervenir des molécules contenant du soufre.

(21) COOLEY YOST Journ. Am. Chem. Soc. 62.2970.1939

(22) DOUGLAS COOLEY YOST. Journ. Am. Chem. Soc. 71.9.3237.1949 -

(23) EDWARDS-NESBETT SALOMON, ib. 70.1670.1948

(24) ELDJARN. Nuc. Sci. Abst. 4.363.1950 -

Pas d'échange d'atomes de soufre dans les		Un échange faible d'atomes de soufre dans les		Un échange complet d'atomes de soufre dans les	
Systèmes	Conditions expérimentales	systèmes	condi- tions expéri- mentales	Systèmes	Conditions expérimentales
		S/S ₂ Cl ₂	lent à temp. or- dinaire	S/S ₂ Cl ₂	100%
				S ₂ O ₃ ⁻² /SO ₃ ⁻² ou SO ₃ H ⁻	100% P _H 5 à 12
S ₂ O ₃ ⁻² /SO ₃ ⁻²	température or- dinaire après 20 h.			S ₂ O ₃ ⁻² /SO ₃ ⁻²	100% après 1 h.
S ₂ O ₃ ⁻² /S ⁻²	température ordinaire			S ₂ O ₃ ⁻² /S ⁻²	100% après 23 h.
S ₂ O ₃ ⁻² /Sc	température or- dinaire après 18 h. et à des Ph 3-4; 9 et 14				
S ₂ O ₃ ⁻² /SO ₄ ⁻²	à 100% après 7 h. en atmos- phère d'azote				
SO ₄ ⁻² /S ⁻²	à 100% après 36 h. en solu- tion alcaline				

$\text{SO}_4^{-2}/\text{SO}_3^{-2}$	à 100° après 36 h. en solu- tion alcaline.				
$\text{SO}_4^{-2}/\text{SO}_3^{-2}$	à 100° après 35 h. en solu- tion acide				
$\text{SO}_4^{-2}/\text{Sc}$	température or- dinaire après 18 h. et à des PH 3-4; 9; 14				
$\text{SO}_4\text{H}_2/\text{SO}_2$ 96%	Température ordinaire après 18 h.	$\text{SO}_4\text{H}_2/\text{SO}_2$ 96%	à 100° en 48h. 5%	$\text{SO}_4\text{H}_2/\text{SO}_2$ 96%	280° en moins de 5 heures
$\text{S}_2\text{C}/\text{S}$	à 100°	$\text{SO}_4\text{H}_2/\text{SO}_2$ 97,2 %	à 101° 50 % en 1,6 ans 7h.5 à 211° 27 ans à 25° C		
$\text{S}_2\text{C}/\text{S}$	à 100°				
				$\text{S}_2\text{C}/\text{K}_2\text{S}$	complet
				$\text{S}_2\text{C}/\text{S}^{-2}$	solution aqueuse, pré- sence de l'ion CS_3^{-2}
		$\text{S}_2\text{C}/\text{H}_2\text{S}$	0,3% à 120° a- près 95 h. en solution benzéni- que		

Pour les références relatives à ces différents échanges, on se reportera au texte précédent.

10/10/10

5. The fifth and final part of the document addresses the overall financial health of the organization. It recommends conducting a thorough financial review at the end of each quarter. This review should encompass all aspects of the business, from revenue and profit margins to cash flow and debt levels. The findings of this review should be used to inform strategic decisions and to identify areas for improvement. The document concludes by stating that a strong financial foundation is essential for the long-term success and sustainability of the organization.

3 - Discussion -

a) Système où intervient la molécule de soufre

- Echange dans le système S_8/S_2Cl_2 (25)

a - Rappel de quelques données expérimentales et théoriques obtenues sur la structure de ces molécules -

α. Molécule de soufre S_8 -

La longueur de la liaison S-S a été déterminée expérimentalement et trouvée égale à $2,07 \pm 0,02 \text{ \AA}$. L'angle $\overset{O}{S-S-S}$ déterminé par diffraction électronique a pour valeur 100° (26). La molécule aura la structure suivante (fig.34).



Fig. 34

β. Molécule de monochlorure de soufre S_2Cl_2

Les valeurs expérimentales des distances interatomiques sont pour les liaisons (27)

S-Cl	2.01 ± 0.07	$\overset{O}{\text{A}}$
S-S	$2.07 \pm 0,10$	$\overset{O}{\text{A}}$

Si nous comparons la valeur expérimentale de la liaison S-Cl à la longueur d'une liaison théoriquement simple, nous avons une

(25) YOST. loc. cit.

(26) LU C.S. DONOGNE J. Journ. Am. Chem. Soc. 66.818.1944 -

(27) GUTHRIE - non publié -

liaison simple, comme le souligne le tableau suivant :

liaison	rayons de covalence		somme des rayons de covalence
	RS	RC1	S-Cl
S-Cl	simple		0
	1.04	0.99	2.03 Å
	double		0
	0.94	0.89	1.83 Å

L'angle Cl-S-S mesure $104.5^\circ \pm 2.5^\circ$ (28)

La molécule est plane, sa configuration est de la forme cis et peut s'écrire (fig.35).

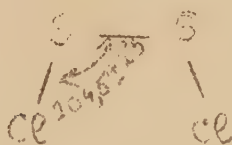
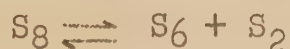


Fig. 35

b. - Interprétation

- L'échange lent observé, à température ordinaire et rapide à 100° entre ces 2 molécules, peut s'expliquer soit par un choc de la molécule S_8 sur la molécule S_2Cl_2 soit après une dissociation préalable de la molécule S_8 . Cette dernière hypothèse mettrait alors en jeu des réactions telles que les suivantes :



et -



b) Systèmes où intervient l'ion des thiosulfates -

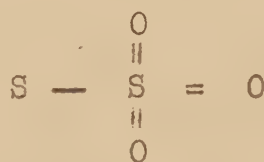
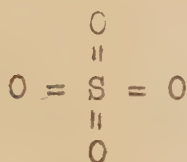
1°/- Echange dans le système $S^{-2}/S_2O_3^{-2}$ (29)

(28) GUTHRIE loc. cit.

(29) VOGÉ loc. cit.

a - Rappel de quelques valeurs expérimentales et théoriques obtenues sur la structure de l'ion thiosulfate -

On peut assimiler l'ion des thiosulfates (x) à l'ion sulfurique dans lequel on aurait remplacé un atome d'oxygène par un atome de soufre, comme le montre le schéma suivant



Dans ces conditions sa structure dériverait d'une hybridation tétraédrique de la forme suivante (fig. 36)

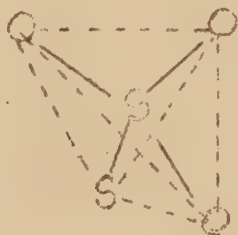
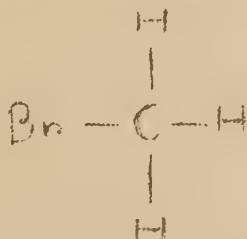


Fig. 36

chacune des liaisons σ SO et SS étant renforcée par un couplage entre électrons mobiles qui lui donne un fort caractère de double liaison. Dans ce cas, l'ion thiosulfate a une structure assez semblable à celle du bromure par exemple (fig. 37).



qui dérive du méthane par substitution d'un atome de Br à l'un des atomes d'hydrogène, exception faite du caractère de double liaison.

b - L'échange nul à température ordinaire et assez rapide à 100° entre des ions $S^{-2}/S_2O_3^{-2}$ peut s'interpréter de deux facons différentes.

α, en conséquence à ce qui est dit plus haut, on peut admettre que l'échange résulte d'une réaction assez semblable à l'inversion de Walden, comme le montre le schéma suivant (fig.38)

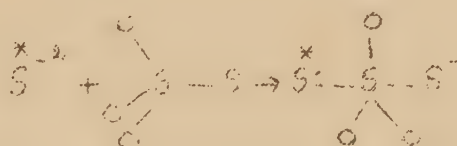


Fig. 38

ensuite nous avons une dissociation de ce complexe symétrique qui nous conduit à la molécule de thiosulfate initial renfermant un

(x) page précédente : Rappelons à ce sujet que la structure moléculaire de cette molécule a été étudiée à l'aide du radiosoufre 35 (30) et que les 2 atomes de soufre de la molécule n'ont pas été trouvé équivalent, en conséquence, d'une part, il est normal d'appeler cette molécule "thiosulfate" et non hyposulfite, d'autre part, dans les études sur les réactions d'échange effectués avec ce composé renfermant du radiosoufre, c'est bien l'atome de soufre remplaçant l'atome d'oxygène qui est étudié et non l'atome de soufre central -

(30) BUCH-ANDERSEN Z. Phys. Chem.B. 32-237.1936
AMES-WILLARD Nuc.Sci.Abstacts 4.363.1950

ont confirmé la non équivalence des 2 atomes de soufre (aucun échange à 125° pendant 5 heures entre les 2 atomes de soufre de la molécule de thiosulfate) -

atome de radiosoufre (fig.39)

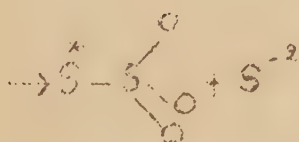


Fig. 39

Ce mécanisme est tout à fait comparable à celui imaginé par Blumenthal et Herbert pour expliquer l'échange observé entre les ions de l'eau et l'acide phosphorique (31) comme le montre le schéma suivant (fig.40)



Fig. 40

dissociation du complexe intermédiaire instable avec formation de la molécule initiale renfermant un atome de radiooxygène (fig.41)

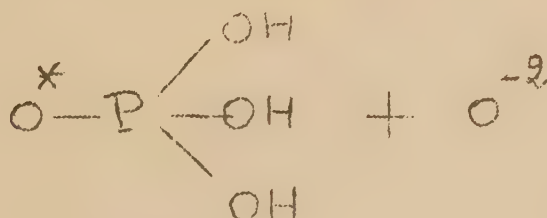
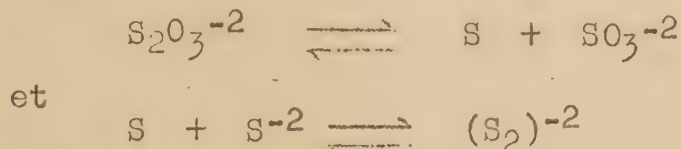


Fig. 41

2. On peut aussi expliquer l'échange de soufre observé entre l'ion des sulfures et l'ion des thiosulfates par un mécanisme faisant intervenir les réactions suivantes :



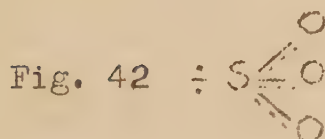
dans cette dernière molécule, les atomes de soufre ont été montrés équivalents (32).

La première de ces deux réactions est assez lente et imposerait sa vitesse à l'ensemble car la seconde est très rapide.

22/- Echange dans le système $\text{SO}_3^{-2}/\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ (32)

a - Rappel de quelques données expérimentales et théoriques obtenues sur la structure de l'ion sulfite

L'ion sulfite peut être considéré comme dérivant d'une hybridation à peu près tétraédrique; le doublet de non liaison du soufre se localisant sur la quatrième direction comme le montre le schéma ci-après (fig.42).



les traits tiretés indiquent les électrons mobiles -

b - Interprétation -

Dans le système sulfite, thiosulfate, l'échange d'atomes de soufre est nettement plus rapide que dans le cas du système, sulfure, thiosulfate, car bien que nul à température ordinaire

(32) VOGÉ - Journ. Am. Chem. Soc. 1939.61.1032 -

a montré qu'il y avait un échange rapide et complet en 1 h. à 100° entre les ions des sulfures et les ions des polysulfures-

après 20 h. il est complet à 100% en moins d'une heure.

Dans ces conditions la réaction



est trop lente pour pouvoir être impliquée dans le mécanisme de cet échange. L'hypothèse la plus simple que l'on puisse faire pour interpréter ce dernier est donc celle du transfert d'atome de soufre représenté par le schéma suivant : (x)



qui sera plus aisément compréhensible en utilisant la conception indiquée plus haut. Le phénomène de transfert apparaîtra comme il est indiqué ci-dessous (fig.43).

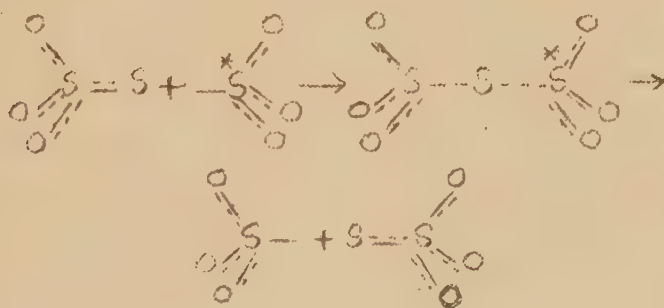
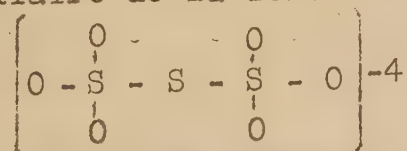


Fig. 43

(x) Indiquons à ce sujet que Ames et Willard (16) loc. cit. ont montré, récemment, que la réaction d'échange entre les ions SO_3^{-2} et les ions $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ est bimoléculaire et que la vitesse est proportionnelle à la première puissance de la concentration des ions SO_3^{-2} et $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$. Ces résultats impliquent donc un mécanisme par collision des deux ions et formation d'un complexe intermédiaire de la forme :



et non un mécanisme résultant de la réaction d'équilibre



c - Systèmes où intervient l'ion des sulfates.

12/- Echange dans le système $\text{SO}_4^{-2}/\text{SO}_3^{-2}$ (33)

a) Rappel sur la structure de l'ion sulfate

L'ion desulfatés est tétraédrique, comme le souligne le schéma suivant (fig.44).

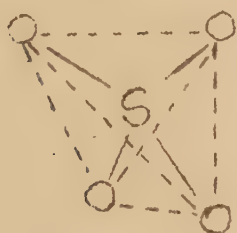


Fig. 44

La longueur de la liaison S-O a été trouvée égale à 1,51 Å (34). Si nous la comparons à la longueur d'une double liaison théorique dans l'ion SO_4^{-2} , nous pourrions admettre que la liaison S-O est presque double, c'est ce que nous montre le tableau

suivant :

liaison	rayons de covalence		somme des rayons de covalence
	RS	Ro	S-O
S-O	1,04	0,66	1,70 Å
	0,94	0,55	1,49 Å

b) Interprétation

Le non échange observé entre ces 2 ions en solution alcaline et acide après 35 h. à 100° est intéressant car on pourrait l'interpréter par un simple transfert d'atome d'oxygène exactement comme on interprète l'échange d'atome de soufre entre $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$

(33) VOGÉ loc. cit.

(34) PABST. Z. Krist. 89.514.1934 -
WATANABET - Proc. Imp. Acad. Tokyo 10.575.1934 -

et SO_3^{-2} par un transfert de soufre.

Pour comprendre pourquoi il n'y a pas d'échange dans le système sulfate/sulfite, il faut donc admettre que ce transfert d'oxygène est difficile alors que le transfert de soufre est facile dans le cas du système $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}/\text{SO}_3^{-2}$.

On peut expliquer cette apparente anomalie en montrant que la liaison SS d'un thiosulfate est nettement moins stable que la liaison SO des sulfates.

Les liaisons SS et SO sont constituées, d'une part, d'une liaison simple, d'autre part, d'une liaison par électrons mobiles.

Comparons d'abord les énergies des liaisons. L'énergie de la liaison simple SS est de 63,8 cal. (35). L'énergie de la liaison simple SO ne peut être atteinte directement mais on peut l'écrire sous la forme

$$E_{\text{SO}} = \frac{E_{\text{OO}} + E_{\text{SS}}}{2} + 23,08 \times (X_{\text{S}} + X_{\text{O}})^2$$

dans laquelle formule X_{S} et X_{O} représentent respectivement les électro-négativités du soufre et de l'oxygène. Toujours d'après Pauling on a :

$$E_{\text{OO}} = 34,9$$

$$E_{\text{SS}} = 63,8$$

$$X_{\text{S}} = 2,5$$

$$X_{\text{O}} = 3,5$$

(35) D'après PAULING "The nature of chemical Bond" ainsi que les valeurs des rayons de covalence des différents atomes -

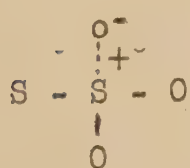
d'où l'on tire

$$E_{SO} = \frac{34,9 + 63,8}{2} + 23,08 (3,5 - 2,5)^2 = 72,86$$

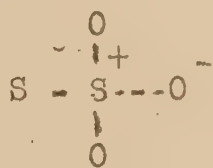
La liaison simple SO est donc plus stable que la liaison simple SS d'environ 9 calories.

Par ailleurs, comme la tendance à la double liaison décroît avec la taille des atomes qui les constituent le caractère de double liaison de SS dans le thiosulfate est probablement inférieur au caractère de double liaison de SO dans le sulfate. C'est là une deuxième raison qui incite à penser que la liaison SS dans le thiosulfate est plus faible que les liaisons SO du sulfate.

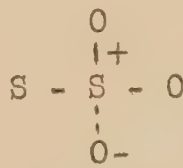
En plus de la stabilité plus faible de la liaison S-S s'ajoute une cause générale d'instabilité; en effet, si on représente la série des formules mésomères de l'ion des thiosulfates on s'aperçoit qu'elle renferme moins de formules isoénergétiques que la série des formules mésomères de l'ion sulfate, comme le montre la représentation ci-dessous. Pour l'ion $S_2O_3^{-2}$ nous aurons la série des formules suivantes :



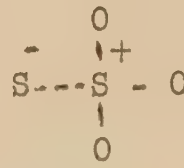
A



B

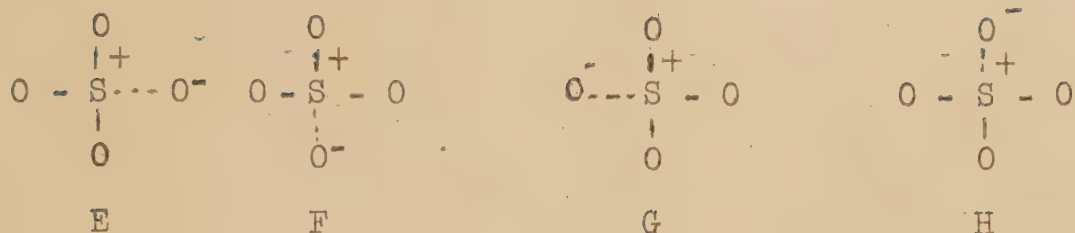


C



D

Pour l'ion SO_4^{-2} nous aurons :



Dans la série des formules de l'ion thiosulfate on voit que l'énergie de la formule A est différente de celle de la formule D car l'électrovalence se trouve entre S et O dans la formule A, et entre S et S dans la formule D. Nous n'avons donc que 3 formules isoénergétiques A.B.C dans lesquelles l'électrovalence se trouve entre S et O, tandis que dans la série de l'ion sulfate nous avons 4 formules isoénergétiques, donc une stabilité plus grande (pour plus de détail, on verra la partie relative aux réactions d'échange faisant intervenir l'atome d'antimoine, ou un argument analogue a été plus développé dans un autre cas.)

Ainsi se trouve expliqué le fait que les échanges avec les thiosulfates soient, en général, plus faciles que les échanges avec les sulfates.

22/- Echange dans le système $\text{SO}_4^{-2}/\text{S}^{-2}$ (36)

La comparaison du système $\text{SO}_4^{-2}/\text{S}^{-2}$ pour lequel on n'a pas pu observer d'échange avec le système $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}/\text{S}^{-2}$ pour lequel un tel échange a été observé pourrait se faire de la même façon.

d - Conclusion -

On vient de voir qu'en raison de la stabilité de la liaison SO et de l'hybridation tétraédrique on n'avait pas jusqu'ici observé d'échange à partir du sulfate. Les expériences dont nous avons donné les résultats ajoutent un exemple de plus de système contenant l'ion sulfate et où aucun échange n'a pu être observé.

Grâce à la stabilité plus faible de la liaison SS, les échanges chez les ions des thiosulfates sont généralement plus faciles, toutefois à une température assez élevée; en conséquence il n'est donc pas étonnant qu'on n'ait pu observer d'échanges dans le cas du soufre colloïdal car l'instabilité de ce dernier nous obligerait à travailler à température ordinaire.

- 81 -

DEUXIEME . PARTIE

--:--:--:--

CHAPITRE QUATRIEME

ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES DE BROME

ENTRE LA MOLECULE DE BROME ET UNE MOLECULE

RENFERMANT CET ATOME

ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES DE BROME
ENTRE LA MOLECULE DE BROME ET LA MOLECULE
DE TETRABROMURE DE SELENIUM

1^o /- Etude du système constitué par du radiobrome et du
tétrabromure de sélénium -

a) Préparation des composés -

- Le bromure de sélénium est préparé par action d'une solution sulfocarbonée de brome sur du sélénium amorphe. Pour cela, on dissout 500 mg de brome dans 2 cc de sulfure de carbone bidistillé, que l'on fait réagir sur 100 mg de sélénium à l'abri de l'air. Ce dernier est placé dans un creuset contenu dans une fiole d'Erlen-Meyer à tubulure latérale. La solution de radiobrome est versée par une ampoule à brome qui traverse le bouchon de la fiole. Le sélénium disparaît alors entièrement et se transforme en tétrabromure qui reste dissous dans le sulfure de carbone. On chasse le sulfure de carbone contenant l'excès de brome en faisant le vide avec une trompe à eau, reliée à la tubulure latérale de la fiole par l'intermédiaire d'une garde à chlorure de calcium pour éviter toute entrée d'humidité. Le tétrabromure cristallise; il est purifié par 2 dissolutions et recristallisations successives dans du sulfure de carbone; il se présente sous forme de cristaux rouges orangés.

- Le radiobrome utilisé est l'isotope 80 du brome de période 4.4 h. obtenu à l'aide du Cyclotron du collège de France, par la réaction (n, γ) sur l'isotope 79 Br.

b) Mise en contact des 2 composés.-

La réaction est réalisée dans l'appareil ayant servi à la préparation du tétrabromure de sélénium dans lequel on a intercalé un laveur de Liebig contenant une solution de soude (x). La solution de radiobrome, dans du sulfure de carbone, est versée directement dans le creuset, contenant le tétrabromure de sélénium, par l'ampoule à brome. On met autant de radiobrome que le tétrabromure renferme de brome inactif soit 160 mg. de brome dans 2 cc. de sulfure de carbone pour 199 mg de tétrabromure dans 2 cc. de sulfure de carbone. Le système $\text{Br}^*_2 / \text{Br}_4\text{Se}$ est alors constitué. On porte la fiole à 50° C par l'intermédiaire d'un bain-marie.

c) Séparation -

Pour effectuer la séparation, on utilise le même procédé que celui cité précédemment pour purifier le tétrabromure. La solution sulfocarbonée de brome est recueillie dans le laveur contenant une solution de soude à 15% qui fixe le brome.

Le tétrabromure résiduel est purifié par 2 dissolutions successives dans CS_2 C et recristallisations. La séparation dure environ 1 heure.

(x) Le schéma de l'appareil est représenté sur la figure 61 dans le cas de l'échange d'atomes de brome entre la molécule de brome et le bromure d'antimoine, ou un procédé identique a été utilisé pour l'étude de cette réaction.

d) Préparation des échantillons -

- La solution de soude renfermant le brome est traitée en milieu nitrique concentrée, par une solution de nitrate d'argent à 15 %.

- Le tétrabromure est hydrolysé puis traité par une solution de nitrate d'argent, en milieu nitrique. Chaque composé se trouve ainsi sous la même forme chimique : le bromure d'argent. Une partie du radiobrome initial est par ailleurs transformé en bromure d'argent afin de servir d'étalon.

c) Mesures -

Les précipités sont lavés à l'eau et à l'acétone, séchés à l'étuve à 110° et pesés. Leur activité est mesurée à l'aide d'un compteur de Geiger-Muller à β durs.

d) Résultats -

Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Substances	Masse en mg.	Activités en coups/min.	Activités spécifiques
Br Ag étalon	130	1358	10
Br Ag provenant du radiobrome après échange	100	795	8
Br Ag provenant du tétrabromure après échange	130	639	5

2°/- Etude du système constitué par du brome et du radiotétrabromure de sélénium -

- Le radiotétrabromure est préparé de la même manière que précédemment mais à partir du radiobrome 80.

Afin d'être sûr de ne pas laisser de radiobrome libre, d'une part, Br_4^* Se était formé par action successive de 2 atomes -g de radiobrome et de 2 atomes -g de brome inactif sur 1 atome g de sélénium (dans S_2C) d'autre part, il était soigneusement purifié par plusieurs cristallisations dans du sulfure de carbone.

Enfin, le brome inactif supplémentaire était introduit par une seconde ampoule à brome que comportait l'installation, afin d'éviter toute souillure.

Les résultats de cette étude ont confirmé ceux de la première comme le montre les valeurs suivantes.

Substances	Masse en mg	Activité en coups/ min.	Activités spécifiques
Br Ag étalon	100	1217	12
Br Ag provenant du radio-tétra- bromure après échange	100	720	7
Br Ag provenant du brome après échange	100	640	6

3°/- Conclusion -

Un échange complet d'atomes de brome a été observé entre le tétrabromure de sélénium et la molécule de brome en milieu sulfocarbonnée après 1 h. à 45° C.

CHAPITRE CINQUIEME

ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE DANS LES SYSTEMES

FAISANT INTERVENIR DES MOLECULES RENFERMANT

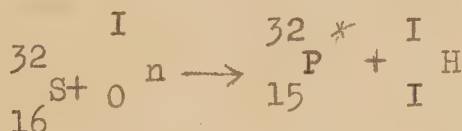
DES ATOMES DE PHOSPHORE

I - ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES DE PHOSPHORE ENTRE LA MOLECULE P⁴ ET LE TRICHLORURE DE PHOSPHORE -

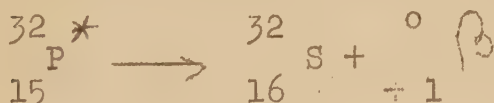
1° /- Mode opératoire -

a) Obtention du radiophosphore P.

Le radiophosphore utilisé est l'isotope 32 de période 14.3 jours obtenu par capture de neutrons rapides par le soufre 32 (réaction n.p), suivant l'équation :



qui se détruit selon le schéma suivant



La méthode utilisée pour le préparer est usuelle en radiochimie (37). On soumet à l'action des neutrons rapides, produit par le cyclotron du Collège de France, 2 livres de sulfure de carbone pendant un mois : on ajoute un peu de phosphore entraîneur (environ 2 gr.) et on élimine le sulfure de carbone par distillation en atmosphère d'azote. Le phosphore radioactif obtenu est purifié par plusieurs dissolutions et évaporations dans du sulfure de carbone bidistillé.

Il est conservé en solution sulfocarbonée.

b) Mise en contact des molécules réagissantes -

On dissout, d'une part, 60 mgr. de P^{*} dans 5 cc. de sulfure de carbone bidistillé et, d'autre part, 260 mg. de trichlorure de phosphore dans 3 cc., puis on mélange ces 2 solutions et on les laisse en contact un temps t (temps d'échange).

c) Séparation -

Pour effectuer la séparation des deux produits, le mélange est transvasé dans une ampoule à décanté puis traité par 20 cc d'eau distillée; dans ces conditions, le trichlorure de phosphore passe à l'état d'acide phosphoreux, selon la réaction :



et le phosphore élémentaire n'est pas altéré. On obtient deux phases, l'une sulfocarbonée contenant le P^{*} (dit phosphore (P) échangé). l'autre aqueuse contenant l'acide phosphoreux (provenant de PCl₃). On décante sur papier filtre afin d'éliminer, d'une part, l'eau en suspension dans la phase sulfocarbonée, et, d'autre part, le sulfure de carbone dans la phase aqueuse.

d) Préparation des échantillons -

Le phosphore contenu dans chaque phase est ensuite amené sous la même forme chimique (phosphomolybdate d'ammonium) afin que l'on puisse mesurer dans des conditions aussi comparables que possible son rayonnement dans les deux produits.

Pour cela :

a) On traite la solution sulfocarbonée contenant le phosphore à l'état élémentaire par de l'iode en excès, on chasse l'excès de sulfure de carbone et d'iode par un courant d'air comprimé, dans ces conditions, on obtient le triiodure de phosphore sous forme de cristaux orangés, stables à l'air (39)

On oxyde ces cristaux à l'état de PO_4H_3 au bain-marie à 50° , par de l'acide nitrique 6N puis concentré pour parfaire l'oxydation.

Enfin, on concentre à 1 cc., ajoute 2 cc. d'eau régale et précipite à l'ébullition le phosphomolybdate d'ammonium par addition d'un excès de réactif molybdique (40).

b) La solution aqueuse contenant le trichlorure est elle-même concentrée à 1 cc. et transformée en phosphomolybdate par action de l'eau régale et d'un excès de réactif.

Après lavage, les trois précipités se présentent sous la forme d'une poudre jaune d'or; ils sont séchés à l'étuve à 80° puis pesés.

c) L'étalon est obtenu à partir d'une solution sulfocarbonée de radiophosphore (P^* étalon) que l'on transforme en phosphomolybdate d'ammonium comme précédemment.

(38) BERTHELOT - LONGUEMINE - Ann. Chim. Phys. 6.305.1875

(39) E.H. BROWN - H.H. MORGAN - F.R. HUSTON - Ind. Eng. Vhem. Anal. Ed. 1937.9.524 -

(40) CHARLOT - Méthode Moderne d'Analyse quantitative minérale -

e) Mesures -

Chaque précipité est mesuré à l'aide d'un compteur de Geiger-Muller β durs après étalement dans des porteurs circulaires en plexiglass.

22/- Résultats - 1. Temps d'échange court (les deux solutions sont en contact 5 minutes).

	Activités en coups/min.		Poids de pré- cipité mesu- ré (en mg)	Activités spécifiques

1ère Expérience				
P*				
P* étalon	154	12	78	1,97
P* échangé	104	10	58	1,79
P provenant de PCl ₃	0	I	65	0
2ème Expérience				
P*				
P* étalon	97	10	67	1,44
P* échangé	80	9	43	1,86
P provenant de PCl ₃	2	I	63	0,03
3ème Expérience				
P*				
P* étalon	2656	50	1099	2,41
P* échangé	1578	40	1100	1,43
P provenant de PCl ₃	100	10	1396	0,07
4ème Expérience				
P*				
P* étalon	344	15	320	1,07
P* échangé	169	13	320	0,52
P provenant de PCl ₃	10	3	320	0,03

2. Temps d'échange long.

a) Les deux solutions sont en contact 3 jours -

	Activités en coups/min.	Poids de précipité mesuré (en mg)	Activités spécifiques
1ère Expérience			
P* étalon	329	15	1.02
P* échangé	179	13	0.55
P provenant de PCl_3	53	7	0.14
2ème Expérience			
P* étalon	327	15	1.02
P* échangé	103	10	0.32
P provenant de PCl_3	92	10	0.28
b) Les deux solutions sont en contact 8 jours -			
1ère Expérience			
P* étalon	197	14	0.61
P* échangé	75	8	0.23
P provenant de PCl_3	28	5	0.08
2ème Expérience			
P* étalon	267	16	0.83
P* échangé	79	9	0.34
P provenant de PCl_3	38	6	0.11

32/- Conclusion

Bien que nous n'ayons pas cherché à déterminer avec précision la cinétique de la réaction, il apparaît clairement que l'échange de phosphore entre PCl_3 et P_4 s'effectue mais n'est pas très rapide (de l'ordre de 4% en quelques minutes, de l'ordre de 30% en quelques jours).

II - RAPPEL DE QUELQUES REACTIONS D'ECHANGE ISOTOPIQUE DEJA
ETUDIES, FAISANT INTERVENIR LES HALOGENURES DE PHOSPHORE -

- a) Réaction d'échange d'atomes de chlore entre la molécule
de chlore et le trichlore de phosphore d'une part et
le pentachlorure de phosphore d'autre part -

Il a été trouvé un échange total d'atomes de chlore en moins de 3 min., en solution chloroformique, entre le chlore et le trichlorure de phosphore d'une part, le chlore et le pentachlorure d'autre part (41).

- b) Réaction d'échange d'atomes de brome entre la molécule
de brome et le tribromure de phosphore -

Il a été trouvé un échange complet d'atomes de brome en 10 min., en solution dans le tétrachlorure de carbone entre le brome et le tribromure de phosphore (42).

- c) Réaction d'échange d'atomes de chlore entre l'acide
chlorhydrique et le trichlorure de phosphore -

On a observé un échange complet d'atomes de chlore entre l'acide chlorhydrique et le trichlorure de phosphore (43).

(41) KOSKOSKI - FOWLER - Journ. Am.Chem. Soc. 850.64.1942

(42) WILSON - DICKINSON ib. 3519.61.1939
HODGES - MICELI - Journ. Chem. Phys. 725.10.1941
KOSKOSKI - FOWLER loc. cit.

(43) CLUSIUS - HAIMERL - Z. Phys. Chem. B. 347.51.1942

d) Réaction d'échange d'atomes de chlore dans le système
constitué par de l'acide chlorhydrique et l'oxychlorure
de phosphore -

Il a été trouvé un échange lent d'atomes de chlore entre
l'acide chlorhydrique et l'oxychlorure de phosphore (44).

III - RAPPEL DES PRINCIPAUX RESULTATS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX
OBTENUS SUR LA STRUCTURE DES MOLECULES PRECEDENTES -

1°/- Cas de la molécule de trichlorure de phosphore -

La longueur de la liaison P - Cl a pour valeur :

$2.03 \pm 0.02 \text{ \AA}$, l'angle Cl - P - Cl mesure $100^{\circ}, 5 \pm 1.5^{\circ}$ (45)

La molécule aura une structure pyramidale comme le souligne la
figure 45.

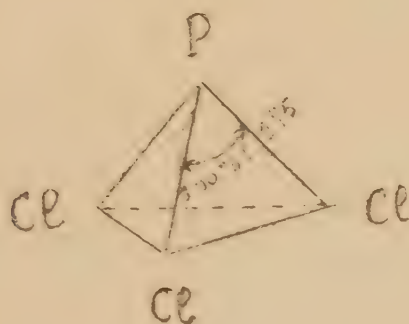


Fig. 45

(44) CLUSIUS HAIMERL - loc. cit.

(45) SWINGLE S.M. non publié voir :

ALLEN - SUTTON - Acta Crystallogr., 3.I.46.1950

29/- Cas de la molécule de pentachlorure de phosphore -

On a démontré par la diffraction des électrons que la molécule de pentachlorure de phosphore a la structure d'une bi-pyramide trigonale avec l'atome de phosphore en centre (figure 46).

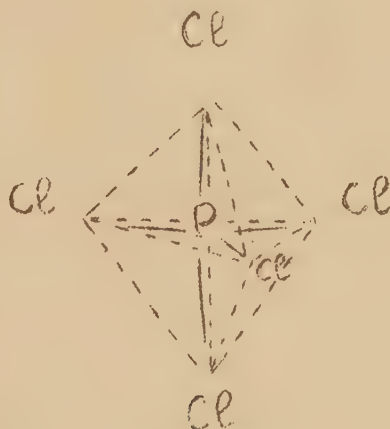


Fig. 46

Les 2 atomes de chlore des sommets des pyramides sont distants de 2,11 Å de l'atome de phosphore, les 3 autres étant à une distance de 2,04 Å. Cette structure n'est pas conservée quand PCl_5 est en solution dans les solvants ayant une constante diélectrique élevée (46).

Les directions des liaisons n'étant pas géométriquement équivalentes dans la direction du sommet et dans la direction de l'équateur, les distances P - Cl dans ces directions sont inégales néanmoins les liaisons P - Cl sont équivalentes (47)

(46) L.O. BROCKWAY J.Y. BEACH - Journ. Am. Chem. Soc. 1936-60-
(1938)

M. ROUAULT C.R. 207.620.1938
V. SCHOMAKER - non publié

(47) PAULING "The Nature of chemical Bond" -

32/- Cas de la molécule d'oxychlorure de phosphore -

L'angle Cl - P - Cl mesure environ $106^{\circ} \pm 1^{\circ}$ au lieu de $109^{\circ} 28'$, ce qui indique que la liaison du phosphore avec l'oxygène n'est pas une liaison covalente simple, mais possède un caractère de double liaison (48).

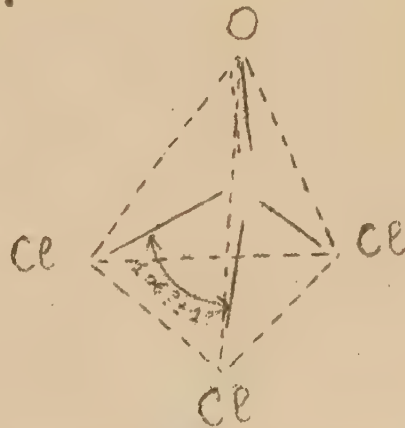
Ce fait peut également se démontrer en comparant la longueur de la liaison P - O dans POCl_3 obtenue expérimentalement ($1,58 \pm 0,02 \text{ \AA}$) à celle obtenue en faisant la somme des rayons de covalence simples et doubles.

liaison	Rayons de covalence		Somme des rayons de covalence	Valeur obtenue par diffraction électronique
P - O	simples			
	R_p	R_o		
	1,10	0,66	1, 76 Å	
	doubles			
	1,00	0,55	1, 55 Å	$1,58 \pm 0,02 \text{ Å}$

On voit donc que la liaison P - O possède un fort caractère double liaison.

La structure de cette molécule est tétraédrique comme le montre le schéma de la figure 47.

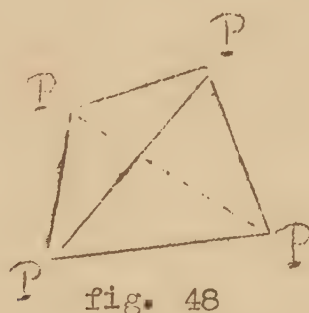
Fig. 47



(48) BROCKWAY - BEACK - Journ.Am. Chem. Soc. 60.1836 (1938)

42/- Cas de la molécule P_4 -

La distance interatomique de la liaison P - P déterminée par diffraction électronique donne une valeur de $2.20 \text{ \AA} \pm 0.02$ (49). La molécule a une structure tétraédrique représentée comme suit (fig.48)



IV - INTERPRETATION ET DISCUSSION : RELATION ENTRE NOS RESULTATS OBTENUS SUR LE SYSTEME CONSTITUE PAR LA MOLECULE DE PHOSPHORE ET LA MOLECULE DE TRICHLORURE DE PHOSPHORE ET LES ECHANGES CITES PRECEDEMENT -

12/- Relation avec le système constitué par la molécule de chlore le pentachlorure de phosphore et le trichlorure de phosphore, la molécule de brome et le tribromure de phosphore l'acide chlorhydrique et le trichlorure de phosphore -

Il est intéressant de noter que dans le cas de ces échanges il y a échange total et rapide d'atomes d'halogène.

Ces halogénures sont donc un nouvel exemple de molécules qui échangent aisément leurs atomes périphériques et plus difficilement l'atome central (50).

Signalons qu'en dehors de cette différence géométrique de l'halogène et du phosphore dans P Cl_3 et P Br_3 , d'autres faits permettent de comprendre que les systèmes PCl_3/P_4 se prêtent moins aux échanges que les systèmes d'halogénures de phosphore/ halogène.

Dans P_4 le phosphore est lié par trois liaisons aux autres atomes de phosphore tandis que dans le cas de l'halogène (par exemple Cl_2) une seule liaison fixe l'halogène (voir fig.49)

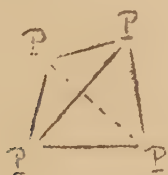
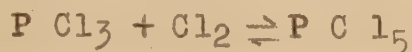


Fig. 49

De plus et c'est là l'argument le plus fort PCl_3 et Cl_2 forment un composé d'addition connu PCl_5 selon la réaction $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{PCl}_5$ qui peut servir d'intermédiaire dans l'échange de chlore entre le trichlorure et de chlore. Ces mêmes arguments interviennent dans l'interprétation de l'échange tribromure de phosphore, brome. Par contre, on ne connaît pas de complexe semblable formé à partir du trichlorure de phosphore et de la molécule de phosphore.

(50) On verra à ce sujet un article de HAISSINSKY et DAUDEL
Bull. Soc. Chim. France 14.552.1947 -

Notons cependant, qu'il y a aussi un échange immédiat de chlore entre $P Cl_5$ et Cl_2 (51) bien que le chlore et le pentachlorure ne forment pas de complexe. La réaction



évoquée ci-dessus pour expliquer l'échange rapide observé entre $P Cl_3$ et Cl_2 peut encore éventuellement servir pour expliquer l'échange entre le pentachlorure et le chlore.

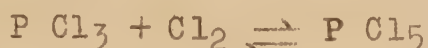
Dans le cas de l'échange d'atomes de chlore entre le chlore, le trichlorure de phosphore et l'acide chlorhydrique un même raisonnement peut être aussi valable, l'atome de chlore dans la molécule d'acide chlorhydrique étant aussi moins lié que le phosphore dans la molécule P_4 . Nous pouvons admettre la formation d'une molécule intermédiaire de la forme PCl_4H et destruction de cette dernière suivant le schéma. $P Cl_3 + H Cl \rightleftharpoons PCl_4 H$

29/- Relation avec le système acide chlorhydrique, oxychlorure de phosphore -

Dans ce cas, on a observé un échange lent d'atomes de chlore ce qui est en parfait accord avec les échanges rapides observés dans les systèmes précédents.

En effet, dans ces systèmes, d'une part, nous avons des molécules dans lesquelles l'atome central de phosphore, dans les halogénures, est beaucoup moins protégé tandis que dans le système où intervient l'oxychlorure nous avons une molécule à structure

tétraédrique comme nous l'avons vu, ou l'atome de phosphore se trouve dissimulé derrière les atomes d'halogènes et d'oxygène, d'autre part, on ne connaît pas de réaction similaire à



V - CONCLUSIONS -

12/- Les échanges rapides observés d'atomes d'halogènes dans les systèmes renfermant les molécules d'halogénures de phosphore et les molécules d'halogène s'expliquant

a) par l'intermédiaire de la réaction



b) par la présence d'un doublet de non liaison du phosphore permettant la formation d'une molécule complexe intermédiaire (fig. 50)

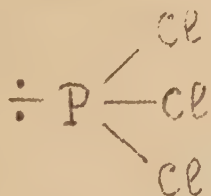


Fig. 50

c) par la présence dans la molécule d'halogène d'une seule liaison à rompre (fig. 51).

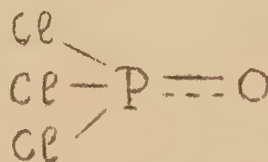


Fig. 51

(ces faits étant identiques en ce qui concerne la réaction d'échange $H Cl / P Cl_3$)

22/- L'échange lent observé d'atomes de chlore entre la molécule d'acide chlorhydrique et la molécule d'oxychlorure de phosphore est conforme au fait que, dans la molécule d'oxychlorure, nous n'avons plus de doublet de non liaison libre mais la présence d'une liaison présentant fortement un caractère de double liaison ce qui diminue la facilité d'échange (fig. 52)

Fig. 52



32/ La lenteur de l'échange d'atomes de phosphore entre la molécule P_4 et la molécule de trichlorure s'expliquent par le fait que, bien qu'ayant un doublet de non liaison dans la molécule de trichlorure nous avons 3 liaisons à rompre dans la molécule P_4 (x)

En résumé, on arrive à un parfait accord d'interprétation pour tous ces systèmes, la facilité d'échange allant décroissant des systèmes halogènes/halogénures de phosphore aux systèmes phosphore/halogénures de phosphore.

(x) Dans la molécule P_4 , les quatres atomes de phosphore sont situés aux sommets d'un tétraèdre, comme nous l'avons vu, dont l'angle des arêtes mesurent 60° . Les calculs de Mécanique ondulatoire montre que les angles de covalence de la molécule P_4 mesurent 90° . C.A. COULSON aboutit, en conséquence, à la notion de liaison "banane" qui se caractérise par des liaisons incurvées, ce qui a pour but d'augmenter la stabilité de la molécule.

CHAPITRE SIXIEME

ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE DANS LES SYSTEMES

FAISANT INTERVENIR DES MOLECULES RENFERMANT

DES ATOMES D'ARSENIC

I - ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES

D'ARSENIC ENTRE LE TRICHLORURE ET LE TRIBROMURE D'ARSENIC

12/- Etude du système trichlorure de radioarsenic, tribromure d'arsenic -

a) Préparation des composés -

- Le trichlorure d'arsenic est préparé par action directe du chlore sec sur l'isotope d'arsenic ^{76}As de période 26, 8h obtenu par la réaction (n, γ) sur l'isotope ^{75}As selon le schéma nucléaire suivant :



- Le trichlorure de radioarsenic ainsi obtenu, est dilué dans une certaine quantité de trichlorure inactif et purifié par distillation sur de la poudre d'arsenic. Il bout à 132° , sans se décomposer, sous 76 m/m. Dans ces conditions, il se présente sous forme d'un liquide incolore fumant à l'air.

- Le tribromure est préparé en projetant de l'arsenic pulvérisé dans du brome à température ordinaire (la réaction étant exothermique, la chaleur dégagée suffit à l'accomplissement de celle-ci).

Il est purifié par distillation. Il bout sans décomposition à 220° . C'est un solide incolore à température ordinaire.

b) Contact entre les deux composés -

Le système $\text{Cl}_3 \text{As}^* / \text{Br}_3 \text{As}$ est constitué en dissolvant, à froid, 13 g. de tribromure dans 7 g. de trichlorure de radioarsenic, dans un ballon Vigreux. On laisse les 2 composés en



contact pendant 10 min. à température ordinaire après avoir obtenu la dissolution totale.

c) Séparation -

La séparation est effectuée par distillation fractionnée à pression ordinaire.

Après avoir effectué trois tours de distillation, on obtient des produits purs dont on vérifie les points caractéristiques (point d'ébullition pour le trichlorure, point d'ébullition et de fusion (environ 20°) pour le tribromure).

d) Préparation des échantillons -

Les deux composés ainsi obtenus sont transformés en ortho-arséniate d'argent par le procédé suivant :

On précipite tout d'abord l'oxychlorure et l'oxybromure par action de l'eau à froid sur les halogénures et reprend les oxyhalogénures par l'acide nitrique concentré à l'ébullition afin de les oxyder en arséniate. On élimine alors les halogénures présents dans la solution, en traitant par une solution de nitrate d'argent à 15% jusqu'à fin de précipitation. On filtre et vérifie que la précipitation est totale par addition d'ammoniaque dilué au demi. On amène la solution à un P_H neutre. Une nouvelle addition de nitrate d'argent entraîne la précipitation de l'arséniate d'argent sous forme d'un précipité rouge.

c) Mesures - Résultats -

Les valeurs reportées dans le tableau ci-dessous sont les activités des précipités, séchés à l'étude à 110°, mesurées à l'aide d'un compteur de Geiger-Muller à β durs.

Activités spécifiques en coups/minutes mesurées
sur l'orthoarseniate d'argent provenant du

Trichlorure pur étalon	Trichlorure après échange	Tribromure après échange
7.972	3.904	3.928
7.972	4.172	3.705

29/- Etude du système trichlorure d'arsenic, tribromure
de radioarsenic -

A titre de contre épreuve, nous avons réalisé l'expérience sur le système $\text{Cl}_3 \text{As} / \text{Br}_3 \text{As}^*$.

- Le tribromure est préparé par action directe du radioarsenic 76, dilué dans une quantité connue d'arsenic inactif, sur du brome; la purification est faite comme précédemment.

- Le trichlorure est préparé à partir d'arsenic inactif, et purifié comme il est décrit ci-dessus.

*
Le système $\text{Br}_3 \text{As} / \text{Cl}_3 \text{As}$ est constitué en dissolvant 13 g. de tribromure de radioarsenic dans 7 g. de trichlorure et on opère comme dans l'étude du système précédent.

Les résultats ci-dessous confirment l'étude du 1er système.

Activités spécifiques en coups/minutes mesurées
sur l'orthoarseniate d'argent provenant du

Tribromure pur étalon	Tribromure après échange	Trichlorure après échange
1.710	703	760
1.710	736	760

3°/- Conclusion -

Nous avons observé un échange complet d'atomes d'arsenic entre le tribromure et le trichlorure d'arsenic à la température de séparation, soit aux environs de 132°.

II - RAPPEL SUR QUELQUES REACTIONS D'ECHANGE DEJA ETUDIEES
FAISANT INTERVENIR L'ATOME D'ARSENIC -

1°/- Echange d'atomes de chlore dans le système constitué par la molécule de trichlorure d'arsenic et la molécule d'acide chlorhydrique -

Il a été trouvé un échange rapide et complet d'atomes de chlore entre le trichlorure et l'acide chlorhydrique à 60° (52).

2°/- Echange d'atomes de brome dans le système constitué par la molécule de brome et la molécule de tribromure d'arsenic -

Il a été trouvé un échange complet et rapide d'atomes de brome entre la molécule de brome et le tribromure d'arsenic en solution dans le tétrachlorure de carbone en 10 min. (53).

3°/- Echange d'atomes d'arsenic dans le système constitué par l'ion des arsenites et l'ion des arséniates -

Aucun échange n'a été observé (54) entre l'ion des arsénites et l'ion des arséniates en solutions diluées, acide ou alcaline.

L'échange ne se produit qu'en présence d'iode, en solution acide, agissant comme catalyseur.

(52) CLUSIUS-HAIMERL - Z. Phys. Chem. B. 347.51.1942

(53) WILSON - DICKINSON - Journ. Am. Chem. Soc. 3519.61.1939
HODJES - MICELI - Journ. Chem. Phys. 725.10.1941

(54) WILSON - DICKINSON - Journ. Am. Chem. Soc. 1358.59.1937 -

42/- Echange d'atomes d'arsenic dans les systèmes constitués par :

- a) l'ion des arsénates et l'ion des thioarsénates,
- b) l'ion des arsénates et l'ion des thioarsénites
- c) le thioarsénite de cadmium et le thioarsénate d'ammonium.
- d) le thioarsénite de cadmium et le thioarsénite d'ammonium
- e) l'arsénate d'ammonium et le pentasulfure d'arsenic.
- f) l'arsénate d'ammonium et le trisulfure d'arsenic
- g) l'arsénite d'argent et l'arsénite de sodium.

Dans ces systèmes, il n'y a pas d'échange ou que des échanges très lents d'atomes d'arsenic dans ceux renfermant un ion arsénié et un ion thioarsénié ou deux ions arséniés en milieu aqueux tandis qu'il y a un échange facile (complet en moins de 2 minutes), dans ceux renfermant uniquement des ions thioarséniés en solution aqueuse (55).

III - RAPPEL DES PRINCIPAUX RESULTATS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX OBTENUS SUR LA STRUCTURE DES MOLECULES PRECEDENTES -

12/- Molécules d'Halogénures d'arsenic -

Les molécules d'halogénures d'arsenic ont fait l'objet d'études expérimentales. Les distances interatomiques ont été déterminées, elles ont pour valeur : pour les liaisons (56) -

(55) MARTIN.P.R. DAUDEL-MAGNIER C.R. 1947.224.195

(56) SWINGLE S.M. (non publié) se reporter à SUTTON-ALLEN
Acta Cryst 3.I.46.1950 -



les angles (56) $\overset{\text{O}}{\text{Cl}} - \text{As} - \overset{\text{O}}{\text{Cl}}$ mesure $103^\circ \pm 3^\circ$

$\overset{\text{O}}{\text{Br}} - \text{As} - \overset{\text{O}}{\text{Br}}$ mesure $100^\circ \pm 1^\circ 5'$

Si nous comparons les valeurs des distances interatomiques expérimentales, aux longueurs d'une liaison théoriquement simple, nous en déduirons que toutes les liaisons sont presque simples comme le souligne le tableau suivant :

liaisons	Rayons de covalence (57)		somme des rayons de covalence	Valeurs expé- rimentales
As - Cl	RAs	RCl		
	simples			
	I.2I	0.99	2.20 $\overset{\text{O}}{\text{A}}$	2.17 $\pm$ 0.02 A
	doubles			
	I.II	0.89	2.00	
As - Br	RAs	R Br		
	simples			
	I.2I	I.I4	2.35 $\overset{\text{O}}{\text{A}}$	2.33 $\pm$ 0.02 A
	doubles			
	I.II	I.04	2.15	

Ces molécules seront représentées par un tétraèdre comme le montre le schéma de la figure 52.

X = Cl ou Br

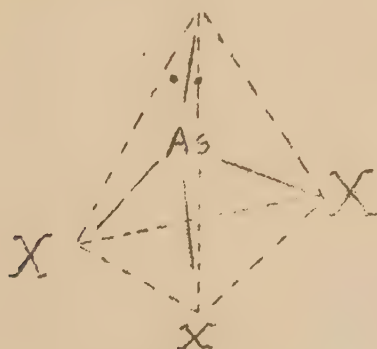


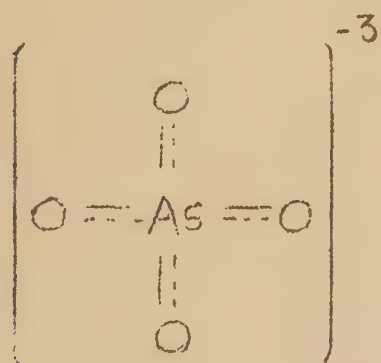
Fig. 52

Perpendiculairement au plan formé par les trois atomes d'halogènes aboutit la direction de localisation du doublet de non liaison de l'arsenic.

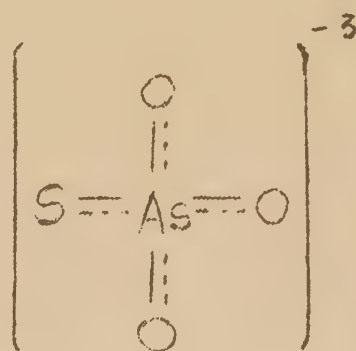
29/- Molécules d'arséniate, de thioarséniate, d'arsenite, de thioarsenite -

Quoique n'ayant aucune valeur théorique ou expérimentale nous permettant d'illustrer ces molécules, nous pourrions néanmoins faire une similitude entre ces dernières et les ions des sulfates et thiosulfates en considérant l'ion des thioarsénates comme dérivant de l'ion des arseniates par substitution d'un atome de soufre à un atome d'oxygène et l'ion des thioarsénites comme dérivant de l'ion des arsenites.

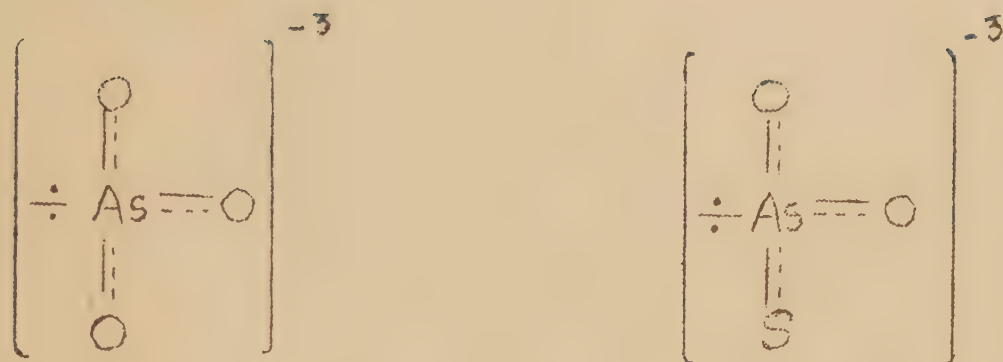
En conséquence, nous aurons les représentations indiquées sur la figure 53.



pour l'ion des arsénates



pour l'ion des thioarsénates



pour l'ion des arsénites

pour l'ion des thioarsénites

Fig. 53

IV - INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS ET DISCUSSION -

12/- Cas de l'échange d'atomes de brome dans le système
constitué par la molécule de brome et le tribromure
d'arsenic -

a) Nous pouvons imaginer que l'échange rapide observé entre ces deux molécules serait dû à un mécanisme tel que le suivant (fig. 54)

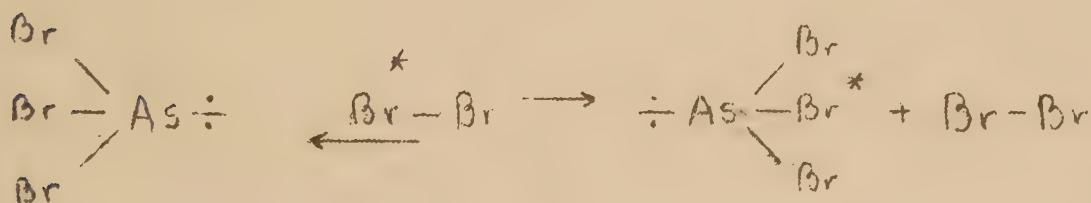
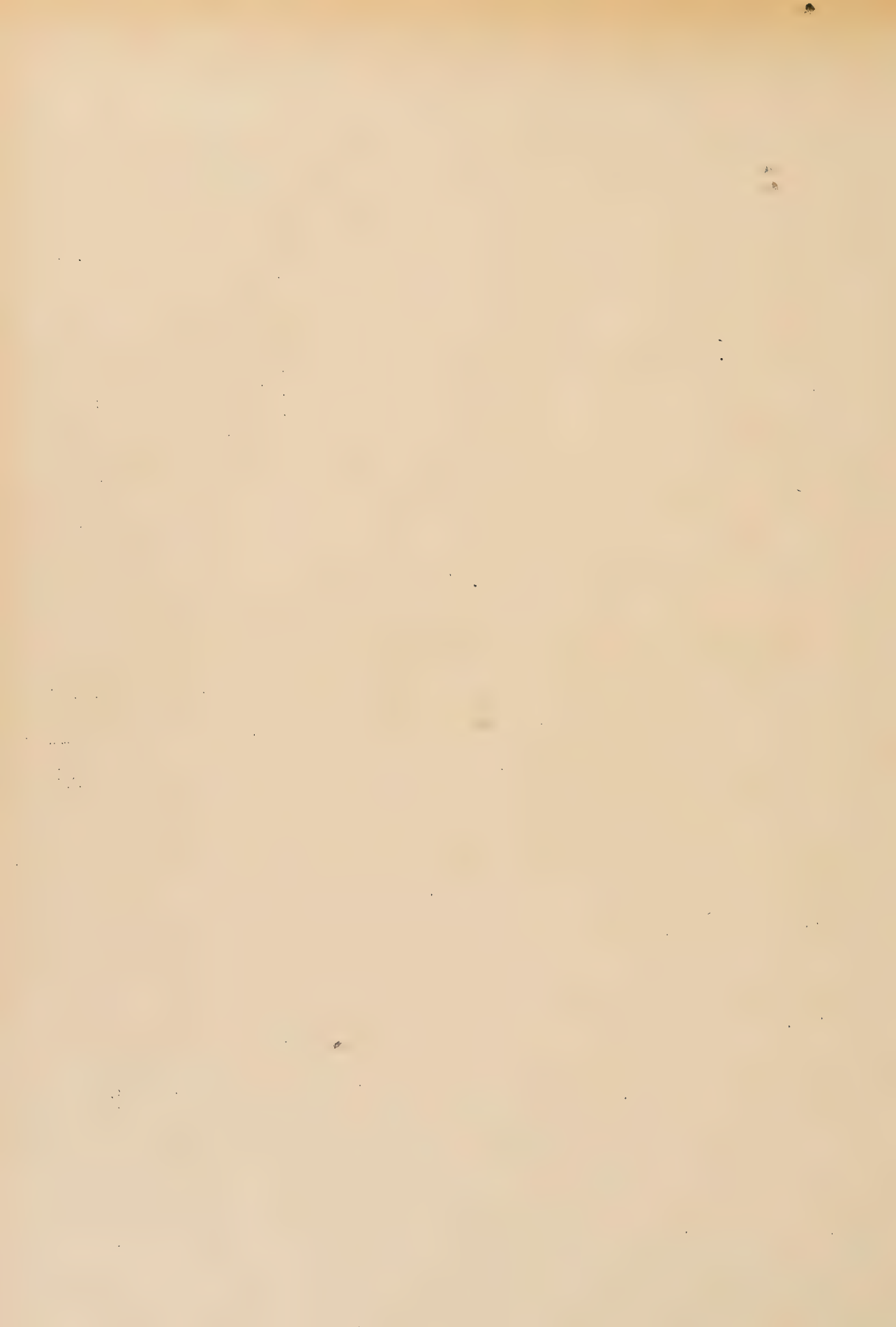


Fig. 54



α. choc de la molécule Br-Br sur la molécule de tribromure avec formation d'un ion complexe (fig.55).

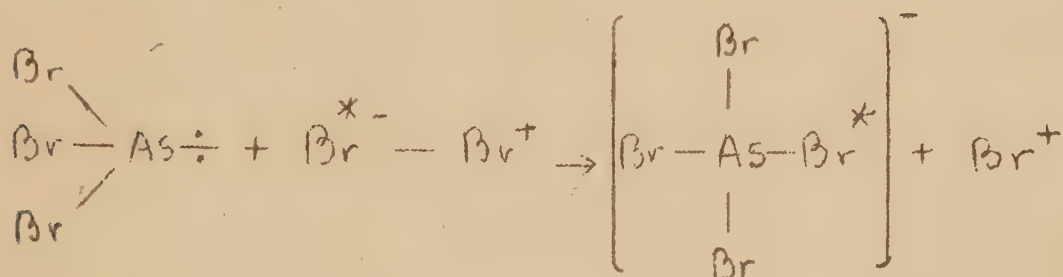


Fig. 55

β. cet ion complexe intermédiaire se dissocie en redonnant la molécule de tribromure contenant un atome de brome radioactif (fig.56) -

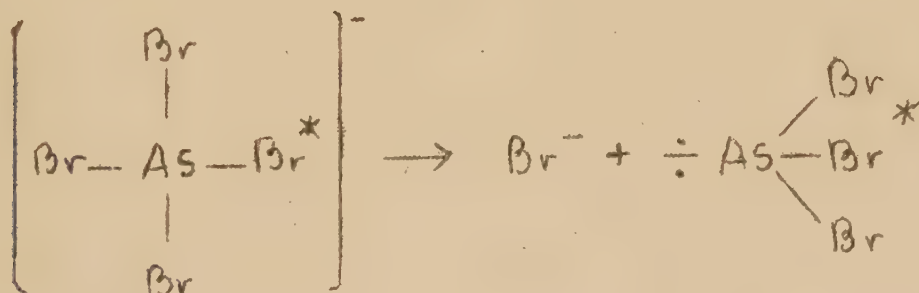


Fig. 56

γ. et simultanément recombinaison des 2 ions brome avec formation de la molécule Br₂ (fig. 57)

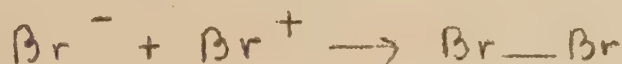
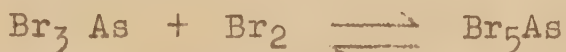


Fig. 57

En résumé, l'échange a lieu après une réorganisation des emplacements des atomes et des charges à l'intérieur du complexe et dissociation de ce dernier.

b) Un second mécanisme s'appuyant sur la réaction d'équilibre



pourrait intervenir pour expliquer l'échange observé, bien que l'on ne soit pas parvenu à isoler chimiquement une molécule répondant à la formule Br_5As .

Cette molécule ayant une vie très brève pourrait néanmoins servir d'intermédiaire dans le mécanisme de la réaction d'échange.

22/- Cas de l'échange d'atomes de chlore dans le système constitué par de l'acide chlorhydrique et du trichlorure d'arsenic -

Un raisonnement comparable à celui cité pour le système précédent peut être fait pour expliquer le mécanisme de cette dernière réaction d'échange. En effet, nous sommes encore, dans ce cas, en présence d'une molécule possédant un doublet de non liaison dans la molécule de trichlorure, et d'une seule liaison à rompre dans la molécule d'acide chlorhydrique donc en présence d'un système échangeant facilement (voir échange avec les halogénures de phosphore chapitre V).

32/- Cas de l'échange d'atomes d'arsenic dans le système constitué par du trichlorure et du tribromure d'arsenic -

La présence d'un doublet de non liaison de l'atome d'arsenic dans les molécules de trihalogénures, comme nous l'avons

montré précédemment, peut permettre, pour expliquer les échanges observés, la formation de molécules intermédiaires de la forme Cl_2AsBr , Cl As Br_2

Ces molécules que nous ne pouvons isoler expérimentalement doivent être instables et posséder une vie éphémère. L'instabilité de ces molécules, ne possédant les trois atomes d'halogène identique peut s'expliquer à l'aide de la mésomérie.

Si nous considérons les formules mésomères représentant la molécule de tribromure d'arsenic, par exemple, nous aurons 3 formules correspondant à la même énergie puisque l'électrovalence dans les 3 formules se trouve entre un atome d'arsenic et un atome de brome comme le montre la figure 58.

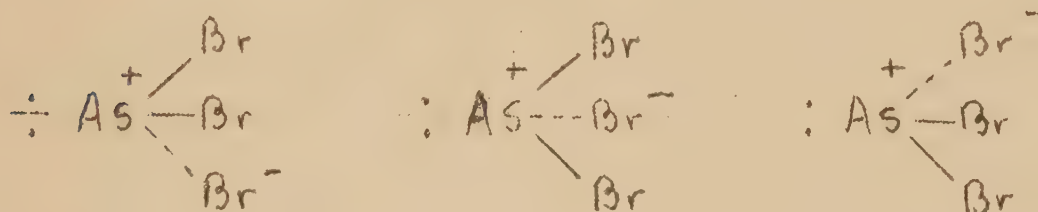
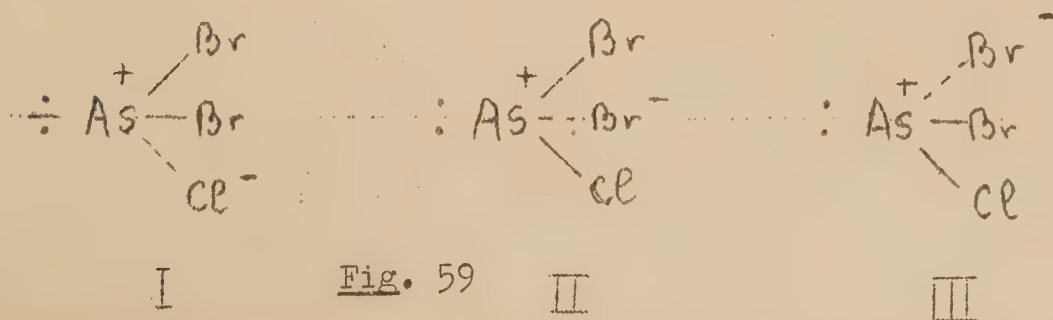


Fig. 58

tandis que dans la série des formules mésomères représentant une molécule comme Cl As Br_2 , par exemple, nous n'aurons que deux formules correspondant à une même énergie (fig. 59).



puisque nous n'avons que 2 formules ou l'électrovalence se trouve entre un atome d'arsenic et un atome de brome (II, III).

En conséquence, ce dernier système sera moins stable que le précédent et les molécules intermédiaires envisagées correspondants seront moins stables que celles correspondant à la molécule de tribromure (pour plus de détails sur ce phénomène on se reportera à la partie concernant l'atome d'antimoine : chapitre VII).

Nous aurons donc la possibilité de faire intervenir des mécanismes tels que le suivant (fig. 60)

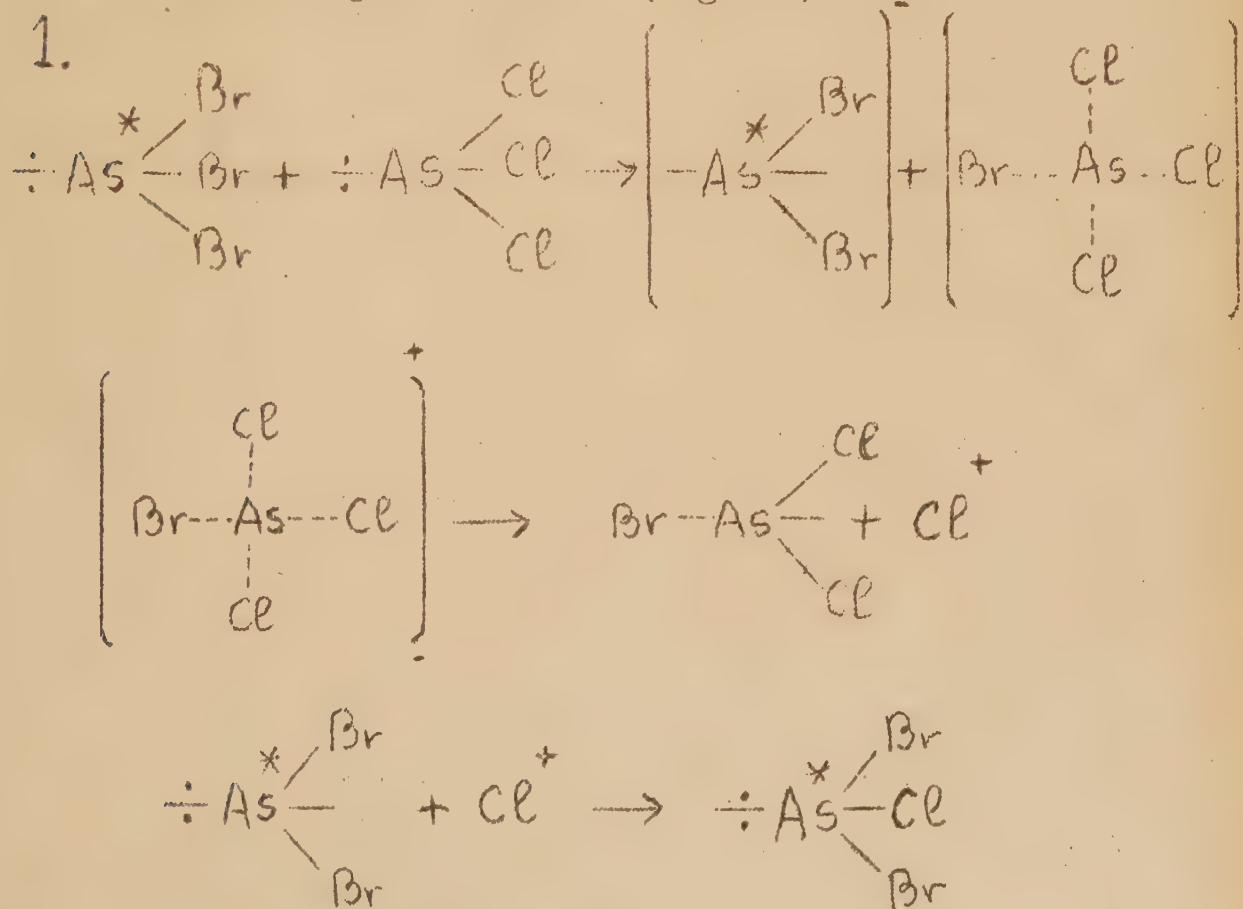
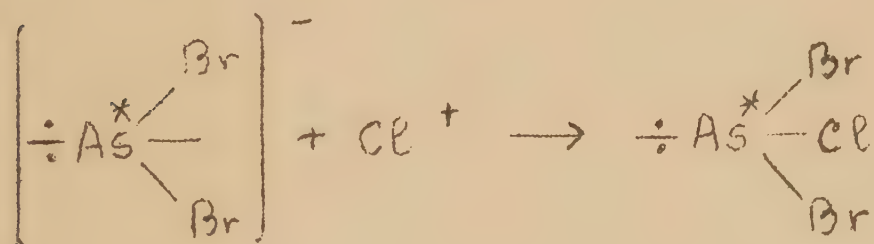
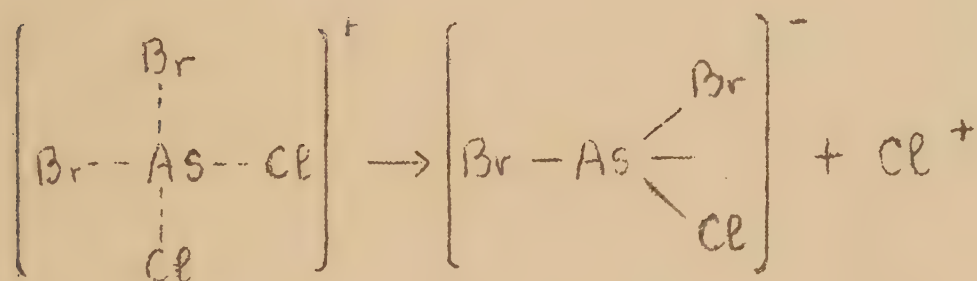
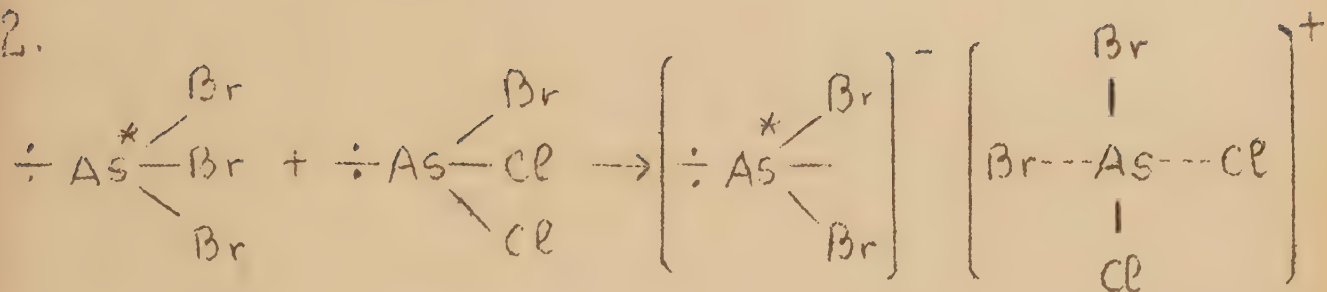
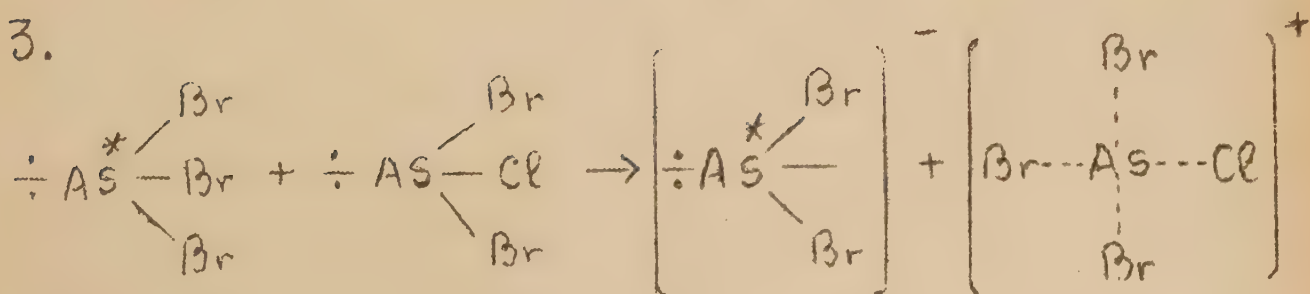


Fig. 60

2.



3.



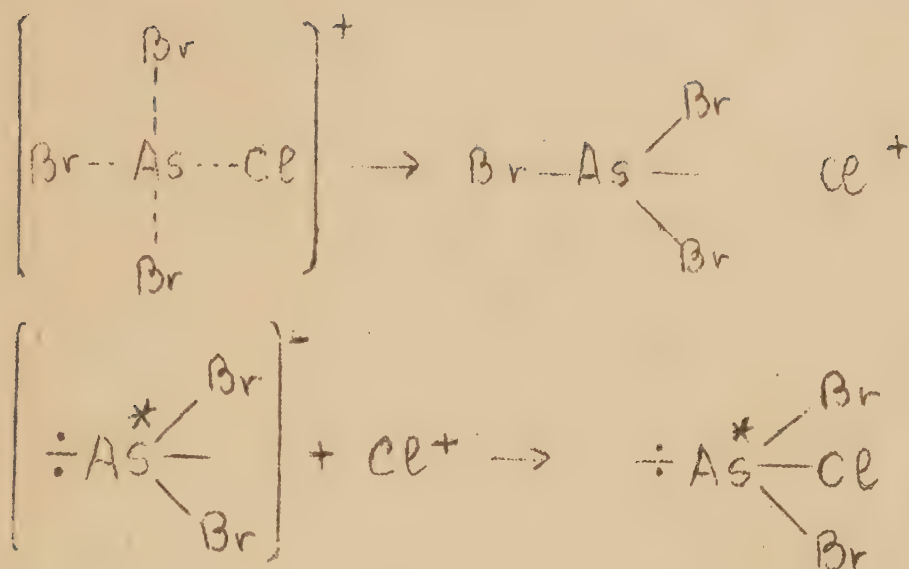


Fig. 60

42/- Dans le cas des échanges faisant intervenir l'ion des arsénates, arsenites, thioarsénates, thioarsénites -

Rappelons que c'est seulement dans les systèmes où interviennent des ions thioarséniés qu'il a été observé des échanges faciles. L'absence d'échange observé dans les systèmes où intervient l'ion des arsénates est en accord avec ceux où intervient l'ion des sulfates et l'ion des antimoiniates car toutes ces molécules ayant une grande symétrie, ce qui leur confère une grande stabilité, n'échangeront pas dans les systèmes où elles interviendront. Par contre, dans les systèmes renfermant les ions des thioarsénates et thioarsénites nous observons des échanges d'atomes d'arsenic car la liaison S - As est nettement moins stable que la liaison O - As. On peut montrer cette différence de stabilité en comparant les énergies des liaisons

As - S et As - O. D'après Pauling on peut obtenir la valeur de l'énergie de ces liaisons en utilisant la formule ci-après :

$$E (A-B) = \frac{1}{2} \left[E (A-A) + E (B-B) \right] + 23,06 (X_A - X_B)^2$$

dans laquelle

E (A-A) représente l'énergie de liaison A-A etc..

X_A et X_B représentent respectivement les électronégativités des

atomes A et B. Nous aurons donc pour la liaison As-S :

$$E_{As-S} = \frac{1}{2} \left[E (As-As) + E (S-S) \right] + 23,06 (X_{As} - X_S)^2$$

en remplaçant les termes par leur valeur

$$E_{As-S} = \left[\frac{15,1 + 63,8}{2} \right] + 23,06 (2-2,5)^2$$

$$E_{As-S} = 45,16 \text{ calories.}$$

Pour la liaison As-O

$$E_{As-O} = \frac{1}{2} \left[E (As-As) + E (O-O) \right] + 23,06 (X_{As} - X_O)^2$$

$$E_{As-O} = \left[\frac{15,1 + 34,9}{2} \right] + 23,06 (3,5-2)^2$$

$$E_{As-O} = 76,88 \text{ calories}$$

ce qui montre que la liaison As-O est nettement plus stable que la liaison As-S.

A cette différence d'énergie de liaison peut s'ajouter aussi une cause générale d'instabilité qui peut être démontrée par la mésomérie (on verra à ce sujet l'échange $SO_4^{-2}/S_2O_3^{-2}$ (chapitre III)

V - CONCLUSION -

1^o/ - L'absence d'échange d'atomes d'halogène observé entre l'atome de brome et la molécule de tribromure, entre la molécule d'acide chlorhydrique et la molécule de trichlorure d'arsenic fait intervenir un mécanisme d'échange par formation d'un ion complexe intermédiaire.

2^o/ - L'échange complet d'atomes d'arsenic entre le trichlorure et le tribromure met en jeux une cause générale d'instabilité qui se démontre à l'aide de la théorie de la mésomérie.

3^o/ - Les échanges négatifs d'atomes d'arsenic observés dans les systèmes où intervient l'ion des arsénates et l'ion des arsénites s'expliquent par la stabilité de ces molécules due à leur symétrie.

4^o/ - Les échanges d'atomes d'arsenic avec les ions thioarséniés s'expliquent par le fait que la liaison As-S est nettement moins stable que la liaison As-O et que le caractère de double liaison est plus accentué dans le cas de cette dernière, ceci était dû au fait que la tendance à la double liaison décroît avec la taille des atomes. En plus de ces deux arguments vient s'ajouter une cause générale d'instabilité qui se démontre par la théorie de la mésomérie.

CHAPITRE SEPTIEME

ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE DANS LES
SYSTEMES FAISANT INTERVENIR DES MOLECULES
RENFERMANT DES ATOMES D'ANTIMOINE

- I - ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES DE BROME
DANS LE SYSTEME CONSTITUE PAR LA MOLECULE DE BROME LIBRE ET
LA MOLECULE DE TRIBROMURE D'ANTIMOINE -
- II - ETUDE DES PHENOMENES d'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES D'ANTIMOINE
DANS LE SYSTEME CONSTITUE PAR LA MOLECULE DE TRIBROMURE ET
LA MOLECULE DE TRICHLORURE D'ANTIMOINE -
- III - ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES D'ANTIMOINE
DANS LE SYSTEME CONSTITUE PAR LA MOLECULE DE TRICHLORURE ET
LA MOLECULE DE PENTACHLORURE D'ANTIMOINE EN SOLUTION
CHLOROFORMIQUE -

I - ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES DE BROME
DANS LE SYSTEME CONSTITUE PAR DU BROME LIBRE ET DU TRIBRO-
MURE D'ANTIMOINE -

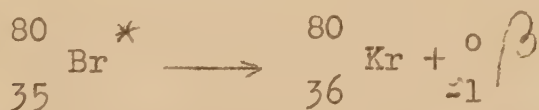
1^o /- Etude du système : radiobrome libre, tribromure
d'antimoine -

a) - Préparation des produits -

- Le radiobrome est obtenu directement par bombardement de brome à l'état moléculaire, par les neutrons lents du cyclotron du Collège de France. On sait que, dans ces conditions on obtient un mélange d'isotopes parmi lesquels le brome de période 44 h. formé selon la réaction nucléaire suivante :



Celui-ci se détruisant ensuite selon le schéma :



Le brome était irradié, pendant 5 h. environ dans une ampoule scellée, placée elle-même dans une gaine en acier.

-Pour préparer le tribromure d'antimoine, on fait agir directement de l'antimoine finement pulvérisé et en excès (150mg.) sur du brome moléculaire (250 mg.) placé dans une cornue tubulée légèrement inclinée vers le haut (x). La réaction étant exothermique, la chaleur dégagée est suffisante à l'accomplissement de

(x) L'inclinaison de la cornue empêchant que du brome ne distille au cours de cette réaction exothermique -

celle-ci. On obtient ainsi un mélange de tribromure d'antimoine solide, d'antimoine et de brome en excès. Pour obtenir le tribromure pur, il suffit de dissoudre le résidu solide finement broyé dans du sulfure de Carbone, seul le bromure et le brome passent en solution. Après plusieurs cristallisations sous vide dans le sulfure de carbone, le tribromure est obtenu tout à fait pur et exempt de brome. Il se présente alors sous la forme de cristaux incolores octaédriques ou prismatiques dont le point de fusion est environ 90° et le point d'ébullition (sans décomposition) 270°.

b) - Contact entre les produits -

L'échange est réalisé en solution sulfocarbonée dans un petit creuset, placé lui-même dans un erlen-meyer tubulée comme le montre la figure 6I. On fait couler, par l'intermédiaire d'une ampoule à brome la solution de radiobrome dans du sulfure de carbone (environ 120 mg. de brome actif dans 1 cc. de sulfure de carbone) sur 150 mg de tribromure d'antimoine dans 2 cc de sulfure de carbone glacé dans le creuset.

c) - Séparation -

Par chauffage au bain-marie vers 70° de la fiole d'erlen-meyer, ce qui équivaut à une température d'environ 50° C. à l'intérieur du creuset et en faisant un léger vide à l'aide d'une trompe à l'eau, on élimine le brome par entraînement dans le sulfure de carbone et le recueille dans une solution de soude à 15% contenue dans un laveur de Liebig placé à la suite de l'appareil.

Pour éviter que du radiobrome ne reste absorbé dans le tribromure d'antimoine, celui-ci est traité à deux reprises par 2 cc de sulfure de carbone qui est évaporé comme précédemment.

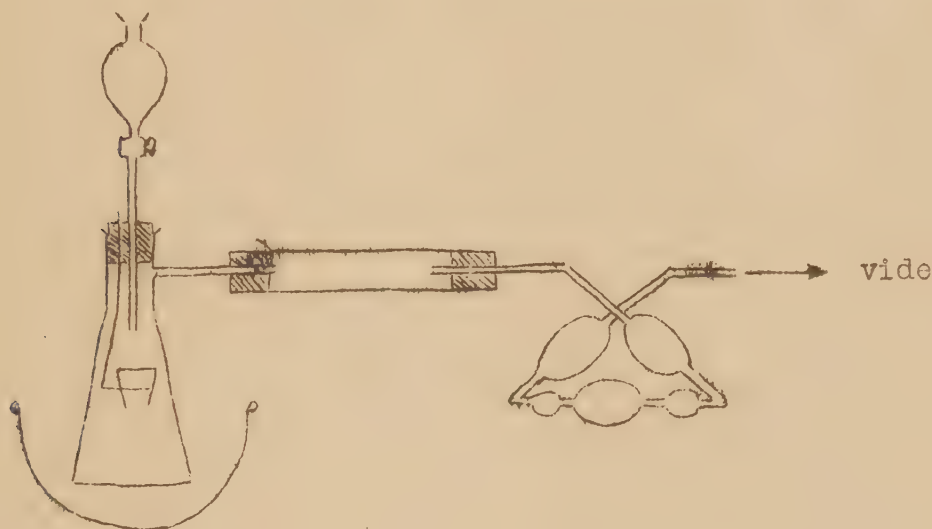


Fig. 61

d) - Préparation des échantillons en vue de la mesure de l'activité.

Le brome contenu dans les différents produits de la réaction d'échange est transformé en bromure d'argent.

- 1) D'une part, on traite la solution contenue dans le Liebig par une solution de nitrate d'argent en 15% en milieu nitrique. On obtient ainsi un précipité provenant du Brome élément.

2) D'autre part, le tribromure restant dans le creuset est hydrolysé à froid par 10 cc d'eau. L'oxybromure ainsi obtenu est traité par de l'acide nitrique et du nitrate d'argent. On obtient alors un précipité de BrAg provenant du tribromure.

3) Enfin on constitue un étalon de radiobrome, en transformant ^{initial} directement le produit/en bromure d'argent, par action de l'acide nitrique et du nitrate d'argent.

Les 3 précipités de Bromure d'argent sont filtrés, lavés plusieurs fois à eau et à l'acétone et finalement séchés à l'étuve vers 110°.

c) - Mesures -

On pèse ensuite des masses sensiblement égales de chaque précipité. Les activités des différents précipités sont mesurées après étalement sur des porteurs à l'aide d'un compteur de Geiger-Muller à β durs.

b) - Résultats -

Le tableau ci-dessous indique le résultat des mesures -

Expérience n° I	Poids en mg en BrAg	Activités en coups/min.	Activités Spécifiques
Br ₂ * Etalon	102	1190	11,5
Br ₂ * Echangé	100	379	3,79
Br ₃ Sb	102	467	4,50

Expérience n° 2			
[*] Br ₂ Etalon	114	2382	20,8
[*] Br ₂ Echangé	109	1278	11,7
Br ₃ Sb	109	1409	12,9

L'expérience montre que les activités des précipités de bromure d'argent provenant du brome et du tribromure d'antimoine ayant servi à l'échange sont à peu près identiques.

22/- Etude du système : brome libre, radiotribromure d'antimoine -

Le radiotribromure d'antimoine est préparé en projetant 150 mg. de poudre d'antimoine dans 240 mg. de radiobrome.

Le résidu renfermant le radiotribromure d'antimoine, un excès d'antimoine et de brome est distillé, la masse cristalline obtenue est lavée à deux reprises par 10 cc. de sulfure de carbone et évaporée sous **vido** en atmosphère anhydre.

Cette double purification doit être soigneusement effectuée, elle a pour but d'éliminer tout excès de brome actif qui pourrait souiller le radiotribromure. L'échange entre Br₂ et Br₃Sb est étudié dans les mêmes conditions que précédemment.

Cette expérience complémentaire a été réalisé à titre de contre épreuve, elle a confirmé les résultats précédents.

Le tableau suivant indique les activités obtenues -

Poids en mg de Br Ag	Activités en coups/min.	Activités spécifiques
-----	-----	-----
* Br ₃ Sb Etalon 103	530	5,14
* Br ₃ Sb Echangé 104	186	1,79
Br ₂ 103	220	2,13

3°/- Conclusion -

Il a été observé un échange isotopique complet d'atomes de brome entre la molécule brome et le tribromure d'antimoine après 1 h. à 50°C. en solution sulfocarbonée.

II - ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES D'ANTIMOINE DANS LE SYSTEME CONSTITUE PAR DU TRIBROMURE D'ANTIMOINE ET DU TRICHLORURE D'ANTIMOINE -

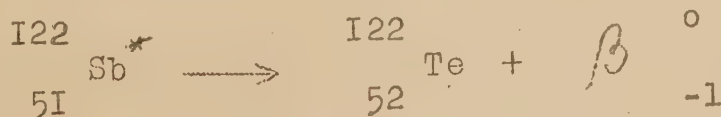
1°/- Etude du système tribromure de radioantimoine, trichlorure d'antimoine -

a) - Préparation des substances de départ -

Nous avons utilisé l'isotope d'antimoine Sb¹²² de période 2,8 jours obtenu par capture de neutrons lents provenant de la pile de Chatillon (C.E.A.) par l'isotope 121 Sb naturel.



celui-ci se désintègre suivant l'équation :



Nous avons mis irradier 685 mg.

d'antimoine pulvérisé, pendant 2 jours.

- Le tribromure de radioantimoine a été préparé par action directe du radioantimoine sur du brome (voir échange $\text{Br}_2/\text{Br}_3\text{Sb}$). Le tribromure ainsi obtenu est purifié par distillation sur de l'antimoine. A pression ordinaire, il bout à 270° sans se décomposer; il se présente sous forme d'une huile brune qui en refroidissant cristallise sous forme d'octaèdres romboïdaux et de prismes incolores qui fondent aux environs de 90° .

- Le trichlorure est préparé par action du chlore sec sur de la poudre d'antimoine dans l'appareil suivant (fig.62).

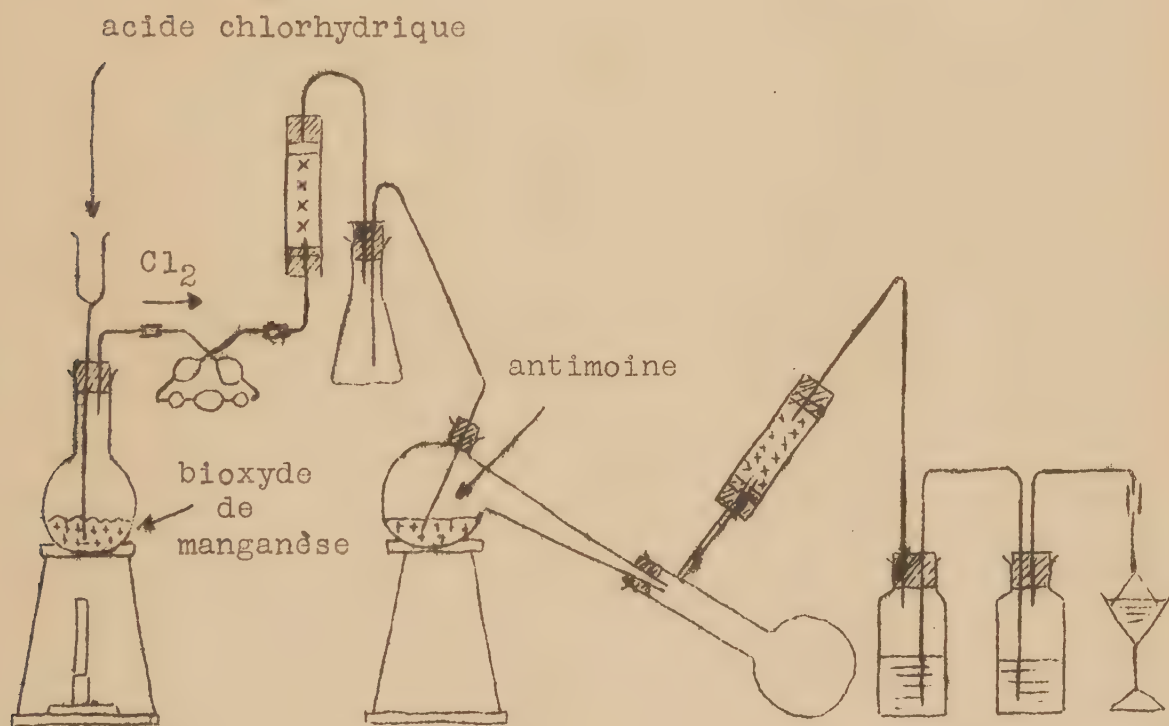


Fig. 62

On obtient ainsi le pentachlorure qui est distillé à pression ordinaire sur de la poudre d'antimoine afin d'obtenir le trichlorure qui bout sans se décomposer vers 225° . Il se présente sous l'aspect d'une masse incolore fondant aux environs de $72,5^\circ$.



b) - Étude de l'échange tribromure de radioantimoine,
trichlorure d'antimoine -

On constitue le système tribromure de radioantimoine, trichlorure, en fondant à 100° au bain d'huile 14 g. de tribromure avec 10 g. de trichlorure. Après agitation les deux composés sont maintenus en contact 10 min. à 100°.

c) - Séparation -

La séparation s'effectue par distillation fractionnée à pression ordinaire. Après avoir effectué trois tours de distillation, on obtient des produits purs dont les points de fusion sont vérifiés à l'aide d'un bloc macquenne (rappelons que le tribromure fond aux environs de 90°, le trichlorure 72°5). La récupération totale des composés n'étant pas nécessaire, on peut obtenir des produits très purs en ne prenant que la partie centrale des coeurs 225° pour le trichlorure, 270° pour le tribromure.

d) - Préparation des échantillons -

1) Les 2 composés ainsi séparés sont précipités sous forme de trisulfure d'antimoine S_3Sb_2 . Dans ce but, le tribromure et le trichlorure sont dissous séparément à froid par de l'acide chlorhydrique 4 N. On dilue alors lentement jusqu'à apparition d'un léger trouble que l'on fait disparaître par addition d'une ou 2 gouttes d'acide; on se trouve ainsi au voisinage du P_H d'hydrolyse c'est-à-dire dans les meilleures conditions de précipitation du sulfure; il suffit alors de porter la solution

à 70° et de traiter par H_2S , pour précipiter le trisulfure d'antimoine, on décante soigneusement, lave par 4 cc. d'acide chlorhydrique dilué au demi, et on filtre. Les précipités sont lavés par deux fois 10 cc d'eau jusqu'à élimination des ions Cl^- , puis par 10 cc d'acétone. Ils sont essorés et séchés à l'étuve vers 70° - 80°.

Ils se présentent sous différents aspects (rouge, orangé ou jaune; pulvérisés en cristallisés). Cette différence de couleur et de structure serait due, d'après certains auteurs à diverses grosseurs de grains, qui seraient fonction des conditions de précipitation (P_H - température, concentration etc..); quand le trisulfure est très divisé, il serait jaune.

Afin d'obtenir des précipités ayant sensiblement une même structure et une même couleur (rouge-orangé) nous avons effectué toutes nos précipitations dans des conditions aussi semblables que possible.

2) On constitue, enfin, un étalon en transformant environ 500 mg. de tribromure en trisulfure, de manière analogue.

e) - Mesures -

Des masses égales de chaque précipité sont pesées et leur activité est mesurée sur des porteurs, à l'aide d'un compteur de Geiger-Muller à β durs.

f) - Résultats -

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Activités spécifiques en coups minutes mesurées
sur le sulfure d'antimoine provenant du

	Tribromure pur étalon	Tribromure après échange	Trichlorure après échange	% d'échange
1 ^{er} essai	6.489	2.625	2.346	94
2 ^e essai	4.792	2.083	2.023	98

2^e/- Etude du système : trichlorure de radioantimoine,
tribromure d'antimoine -

Le trichlorure de radioantimoine est préparé comme précédemment mais à partir du radioantimoine 122.

On constitue le système $\text{Cl}_3 \text{Sb}^* / \text{Br}_3 \text{Sb}$ et opère par une technique identique à celle utilisée dans l'étude précédente. Les résultats se sont vus confirmés comme le montre le tableau suivant :

Activités spécifiques en coups minutes mesurées
sur le sulfure d'antimoine provenant du

	Trichlorure pur étalon	Trichlorure après échange	Tribromure après échange	% d'échange
1 ^{er} essai	12.782	6.286	6.188	99
2 ^e essai	2.233	1.115	1.040	96

3^e/- Conclusion -

En résumé on observe un échange complet d'atomes d'antimoine entre le trichlorure et le tribromure d'antimoine à 225°, température de séparation des deux composés.

III - ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE ISOTOPIQUE D'ATOMES D'ANTI-MOINE DANS LE SYSTEME CONSTITUE PAR DU TRICHLORURE ET DU PENTACHLORURE D'ANTIMOINE EN SOLUTION CHLOROFORMIQUE -

1^o /- Préparation des composés radioactifs -

Nous avons utilisé l'isotope $^{122}\text{Sb}^*$ de l'antimoine de période 2,8 jours obtenu par capture de neutrons lents par l'isotope ^{121}Sb suivant le schéma décrit précédemment.

- Le trichlorure de radioantimoine est préparé par action d'un courant de chlore sec sur $^{122}\text{Sb}^*$ finement pulvérisé dans le microappareil ayant servi à la préparation du bichlorure de radiosoufre et décrit dans le chapitre II

Le trichlorure impur obtenu, contenant du pentachlorure et de l'antimoine n'ayant pas réagi, est purifié par distillation à pression ordinaire, sur de la poudre d'antimoine. Le produit obtenu est distillé à nouveau avec du trichlorure inactif. Dans ces conditions, le Cl_3Sb^* se présente sous forme de cristaux blancs. Il est conservé en atmosphère anhydre, à l'abri de la lumière.

- Le pentachlorure de radioantimoine est préparé à partir du trichlorure de radioantimoine purifié. A ce stade on le sature de chlore sec, ce qui conduit à Cl_5Sb^* . Ce dernier est purifié par distillation sous vide. Pour cela, une quantité de pentachlorure inactif est additionnée à Cl_5Sb^* , puis le mélange est distillé.

La fraction passant entre 71° et 75° sous 18 m/m ou entre 90° et 92° sous 30 m/m est constituée par Cl_5Sb^* pur. Il est

conservé dans les mêmes conditions que précédemment.

-Les chlorures inactifs sont préparés de la même manière, mais à partir d'antimoine inactif.

Chacun des deux chlorures est dosé pour l'antimoine, par dosage oxydant, par le bromate de sodium en présence de bromure (valeur calculée : 244.65, trouvée : 243,60)

22/- Constitution du système $\text{Cl}_3\text{Sb}/\text{Cl}_5\text{Sb}$.

La réaction d'échange est étudiée en milieu chloroformique. Les solutions utilisées sont équimoléculaires : elles sont obtenues par dissolution à froid de 455 mg. de trichlorure dans 100 cc de chloroforme bidistillé et de 597 mg de pentachlorure dans le même volume de chloroforme, ce qui correspond à des solutions ayant une concentration de 0,020 M au litre.

Le système $\text{Cl}_3\text{Sb}/\text{Cl}_5\text{Sb}$ est constitué en mélangeant 2,5 cc. de chacune des 2 solutions. La réaction est étudiée au cours du temps à la température de $41^\circ \pm 1^\circ$, cette dernière étant obtenue par l'intermédiaire d'un bain thermostatique.

Les composés sont portés à cette température pendant 10 min. avant d'être mélangés, suivant la technique décrite lors de l'étude de l'échange d'atomes de soufre entre SOCl_2 et S^*Cl_2 (x).

(x) voir chapitre III page 45 -

3°/- Séparation -

Après le temps de contact déterminé, le tube, contenant le mélange des deux chlorures, est refroidi brusquement dans de l'eau à 0°

Ce mélange est ensuite transvasé dans une ampoule à décanter et agité, pendant 1 min. avec 5 cc. d'une solution d'acide chlorhydrique 6 N.

Dans ces conditions la totalité des chlorures passent dans la phase chlorhydrique. Un dosage quantitatif a permis de vérifier ce point.

Pour séparer Sb^{+3} et Sb^{+5} en solution chlorhydrique 6 N on utilise la méthode à l'éther isopropylique de Edwards et Voigt (58) modifiée par Bonner (59).

Pour cela, une solution aqueuse 2,14 N de chlorure de magnésium est faite dans l'acide chlorhydrique 6 N. Cette solution est ensuite saturée d'éther isopropylique purifié (x), l'éther isopropylique utilisé est distillé et la fraction passant entre 60° et 62° est récupérée, celle-ci est alors purifiée par agitation, volume à volume, pendant 5 min. avec une solution

(58) EDWARDS et VOIGT - Anal. Chem. U.S.A. 21.10.1204.5.1949

(59) BONNER - Journ. Am. Chem. Soc. 71.12.3909 - 1949 -

(x) Cette purification a pour but d'éliminer toutes traces de substances oxydantes pouvant être contenues dans l'éther isopropylique, oxydation qui transformerait Sb^{+3} en Sb^{+5} et perturberait les résultats.

de sulfate ferreux ammoniacal en milieu sulfurique (3.92 g. de sel de Mohr additionnés de 5 cc de SO_4H_2 concentré complète à 100 cc avec de l'eau distillée).

L'éther est conservé ensuite sur la solution de sel de Mohr. 5 cc du mélange $\text{Sb}^{+3} + \text{Sb}^{+5}$ en solution chlorhydrique 6 N provenant de l'extraction chloroformique sont ajoutés à 12 cc. de la solution chlorhydrique magnésienne et 17 cc. d'éther isopropylique. Ce mélange est agité vigoureusement pendant 1 min. et décanté. Le trichlorure passe dans la solution chlorhydrique magnésienne et le pentachlorure dans la phase étherée. Dans ces conditions, on a vu que 98% du pentachlorure sont recueillis dans la phase étherée et 98% du trichlorure dans la phase chlorhydrique.

Afin de vérifier que l'extraction de la solution chloroformique n'influe pas sur la séparation, une expérience a été réalisé en faisant l'extraction directement à partir d'une solution chlorhydrique 6 N ayant même concentration que celle provenant d'une solution chloroformique. Les résultats résumés dans le tableau (xx) montre qu'au cours de la séparation, soit directement à partir d'une solution chlorhydrique 6 N, soit en partant d'une solution chloroformique suivie d'une extraction par HCl 6 N, moins de 5% d'échange ont été observé.

42/- Mesures -

Les mesures sont faites dans des conditions géométriques identiques sur les liquides en prenant 2 parties aliquotes de chacune des solutions, à l'aide d'un compteur à paroi-mince (2.87 mg/cm²).

Un étalon de trichlorure est préparé en utilisant le même processus, c'est-à-dire extraction chlorhydrique 6N à partir de 2,5 cc de la solution chloroformique de Cl_3Sb^* initial, puis addition de 12 cc de la solution chlorhydrique magnésienne, 17 cc d'éther et enfin mesure sur 1 cc de la solution chlorhydrique magnésienne.

En tenant compte des densités respectives de l'éther et de la solution chlorhydrique magnésienne, l'activité observée sur la phase étherée est supérieure de 2% à celle observée sur la phase aqueuse (60). Une vérification de ce dernier point a été faite en comparant les activités mesurées sur les liquides et celles mesurées sur les composés précipités à l'état de S_3Sb_2 . Pour effectuer cette précipitation après séparation par l'éther :

- La solution chlorhydrique de Cl_3Sb est diluée à 80 cc puis additionnée à l'ébullition, de 30 cc d'une solution saturée de thiocyanate d'ammonium. Au bout de 5 min. un précipité rouge-noir apparaît et est aisément filtrable.

- La solution étherée de Cl_5Sb est traitée par 10 cc d'eau. Il est alors ajouté à la phase aqueuse renfermant Cl_5Sb , 5 cc d'acide chlorhydrique 3 N et 5 cc d'une solution saturée de SO_3Na_2 qui réduit Sb^{+5} en Sb^{+3} . L'excès de SO_2 est chassé par un courant de CO_2 et la solution est précipitée comme précédemment :

Chaque précipité après filtration de S_3Sb_2 est lavé successivement par de l'eau saturée d' H_2S , de l'eau chaude et du sulfure

(60) BONNER. loc. cit.

de carbone et enfin séché pendant 2 h. à 240°.

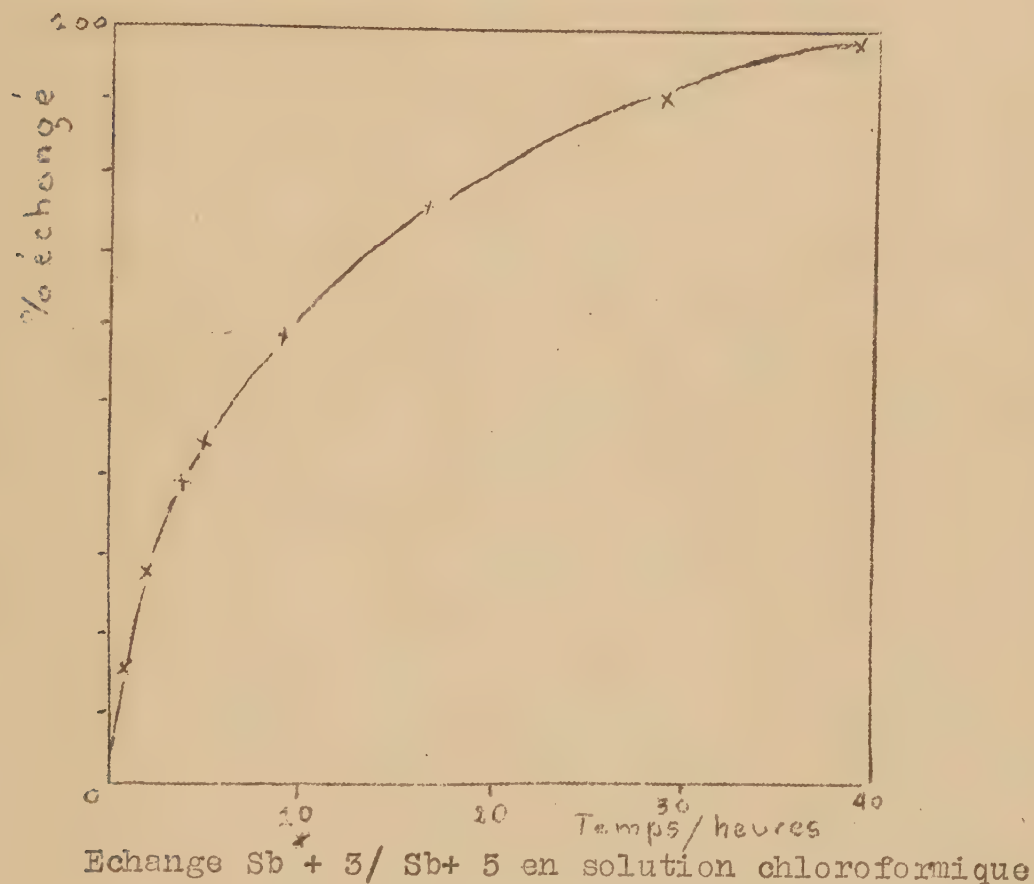


Fig. 63

Un étalon est préparé de la même manière. Le tableau ci-dessous indique un bon accord entre les activités mesurées sur liquides et sur précipités.

Activités spécifiques mesurées en coups/min.
sur S_3Sb_2 provenant de

Etalon de trichlorure	Trichlorure après séparation	Pentachlorure après séparation	% Echange
1300	1240	40	3

Activités mesurées en coups/min. sur des
parties aliquotes liquides de

Etalon de trichlorure en phase chlorhydrique	Trichlorure après séparation en phase chlorhydrique	Pentachlorure après sépara- tion en phase éthérée	% d'échange
370	357	14	3

52/- Résultats -

Les résultats mentionnés sur le tableau ci-dessous indiquent un échange lent d'atome d'antimoine, mais complet en 40 h. à 41 $\pm$ 1 $\pm$ entre le trichlorure et le pentachlorure en solution chloroformique et à la concentration de 0,020 M au litre.

La courbe ci-contre représente le pourcentage d'atomes d'antimoine échangé en fonction du temps (fig.63)

Temps de contact	Température	Activités spécifiques mesurées en coups/min. sur				% échange
		1 cc de la phase étherée Sb ⁺⁵	1 cc de la phase chlorhydrique Sb ⁺³	Etalon Sb ⁺³	Etalon Sb ⁺⁵	

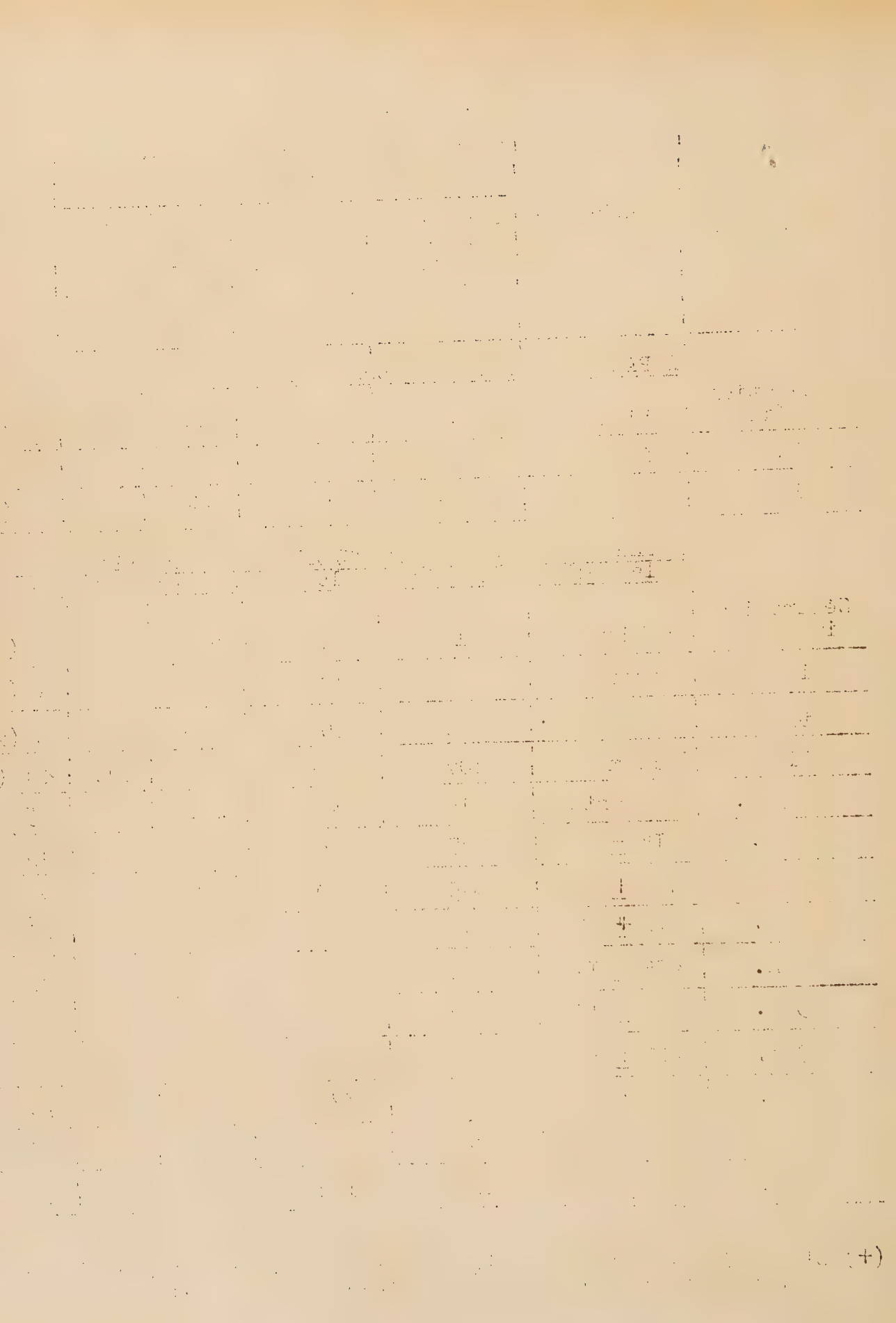
A PARTIR DU MILIEU CHLORHYDRIQUE 6 N

Séparation immédiate	ambiante	18	321	402		5 (x x)
idem	idem	14	357	390		3 (X X)
idem	idem	8	249	260		3 (x x)

A PARTIR DU MILIEU CHLOROFORMIQUE condition dans laquelle a été réalisé la réaction d'échange -

Séparation immédiate	ambiante	14	240	250		5 (x x)
idem	idem	9	196	200		4 (x x)
idem	idem	6	192	200		3 (x x)
idem	idem	107	I		III	< I (+)
47 h.	ambiante	13	243	251		5
I h.	4I ₂ ± I ₂	27	326			15
2 h.	4I ₂ ± I ₂	45	271	315		28
2 h.	4I ₂ ± I ₂	37	248	300		26
4 h.	4I ₂ ± I ₂	51	207			39
5 h.	4I ₂ ± I ₂	72	251			44
9 h.	4I ₂ ± I ₂	76	187	260		58
17 h.30	4I ₂ ± I ₂	125	174	304		75
29 h.30	4I ₂ ± I ₂	64	78			90
39 h.30	4I ₂ ± I ₂	127	132	288		98

(+) L'expérience complémentaire sur le système Cl₅Sb* / Cl₃Sb a confirmé les valeurs obtenues sur le système Cl₃Sb* / Cl₅Sb -



IV - RAPPEL SUR LES REACTIONS D'ECHANGE DEJA ETUDIEES FAISANT
INTERVENIR DIRECTEMENT L'ATOME D'ANTIMOINE OU UNE MOLECULE
RENFERMANT CET ATOME -

Afin de situer notre travail et d'interpréter nos résultats, nous allons rappeler les réactions d'échanges déjà effectuées.

1^o/- Réactions d'échange faisant intervenir indirectement
l'atome d'antimoine -

Echange d'atomes d'iode entre l'iode libre et le triiodure
d'antimoine (61).

On a montré qu'il y avait un échange complet d'atome d'iode en 20 min. dans le pentane à 37°, entre les atomes d'iode libre et le triiodure d'antimoine.

2^o/- Réactions d'échange faisant intervenir directement
l'atome d'antimoine -

a) Echange d'atomes d'antimoine entre l'orthoantimoiniate
et le thioantimoiniate (62).

Il n'a pas été trouvé d'échange d'atomes d'antimoine entre l'ortho-antimoinite et le thioantimoinite de potassium après quelques minutes.

b) Echange d'atomes d'antimoine entre le trichlorure
d'antimoine et le stybonitrithiosulfate $(\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3)^{-3}$
(63).

(61) SEAFORG - Chem. Rev. 27.199.1940

(62) DAUDEL R. C.R. 214.547.1942

(63) SCOFFIER G. C.R. 227.68.1948

On a trouvé un échange d'atomes d'antimoine de l'ordre de 83% à 3% et de 95% à 17% en solution chlorhydrique^{2N} au bout de 10 à 12 min. entre le trichlorure d'antimoine et le styboni-trithiosulfate de potassium.

c) Echange d'atomes d'antimoine entre le trichlorure et le pentachlorure d'antimoine en solution chlorhydrique
(64) -

On a observé un échange de l'ordre de 9 % entre le trichlorure et le penta-chlorure d'antimoine en 191 h. et de 50 % en 1400 h. en solution chlorhydrique 3 f et avec des concentrations respectives Sb^{+3} 0,0039 f et Sb^{+5} 0,0022 f. En solution chlorhydrique 12 f. à 25% avec les concentrations en Sb^{+3} 0.0235 f et Sb^{+5} 0.0198 on a observé un échange de 50% après 36 min.

En résumé il a été observé :

1) - un échange complet d'atomes d'halogène entre

Br_2 et Br_3Sb 1h. - 50°C en solution sulfocarbonée

I_2 et I_3Sb 20 min. 37% en solution dans le pentane

- un échange complet d'atomes d'antimoine entre

Br_3Sb et Cl_3Sb par voie sèche à la température de séparation soit 225%.

2) - un échange complet d'atomes d'antimoine entre

Cl_3Sb et Cl_5Sb en solution chloroformique à $41^\circ \pm 1^\circ$
en 40 h.

- 3) - un échange presque complet d'atomes d'antimoine entre
 $(\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3)_3 \text{K}_3$ et Cl_3Sb 83 % à 30°
95% à 17°
en solution chlorhydrique 2-N
- 4) - un échange d'atomes d'antimoine de 50 % entre
 Cl_3Sb et Cl_5Sb en solution chlorhydrique 12 f à 25° en
36 min.
 Cl_3Sb et Cl_5Sb en 1400 h. en solution chlorhydrique
3 f à 25°
 Cl_3Sb et Cl_5Sb en 6 h.30 en solution chloroformique à
41° $\pm$ 1°
- 5) - un échange faible d'atomes d'antimoine entre
 Cl_3Sb et Cl_5Sb 9% en 191 h. en solution chlorhydrique
3 f à 25°.
- 6) pas d'échange d'atomes d'antimoine entre
 SbSbS_3^{-3} et SbO_4^{-3} à température ambiante.
 Cl_3Sb et Cl_5Sb en solution chloroformique à température
ambiante.

V - DISCUSSION -

Afin de comprendre et d'expliquer le mécanisme des réactions d'échange faisant intervenir l'atome d'antimoine, il nous semble nécessaire de rappeler quelques valeurs théoriques et expérimentales obtenues sur la structure des molécules étudiées, qui sont résumées dans le tableau précédent.

A - Rappel des principaux résultats théoriques et expérimentaux obtenus sur la structure des molécules renfermant l'atome d'antimoine.

19/- Cas des halogénures d'antimoine -

a) Molécules de trihalogénures

La stéréochimie des molécules de trihalogénures d'antimoine a fait l'objet d'études précises par diffraction électronique.

Les angles de liaisons ont été évalués et mesurent pour (65)

l'angle de liaison	Cl	-	Sb	-	Cl	$104^{\circ} \pm 5^{\circ}$
l'angle de liaison	Br	-	Sb	-	Br	$96^{\circ} \pm 2^{\circ}$
l'angle de liaison	I	-	Sb	-	I	$98^{\circ} \pm 2^{\circ}$

D'autre part, on a mesuré les distances interatomiques de ces différentes liaisons. Le tableau suivant donne les valeurs moyennes obtenues par différents auteurs pour les liaisons -(66)

Sb - Cl	2.37 ± 0.02	$\overset{\circ}{\text{Å}}$
Sb - Br	2.50 ± 0.02	$\overset{\circ}{\text{Å}}$
Sb - I	2.71 ± 0.03	$\overset{\circ}{\text{Å}}$

Si nous comparons ces valeurs expérimentales, avec la longueur d'une liaison théoriquement simple (cette valeur peut s'obtenir aisément en faisant la somme des rayons de valence simples), il apparaît que toutes ces liaisons sont presque simples comme le souligne le tableau suivant :

(65) GREGG et Coll. Trans. Fac. Soc. 33.852 (1937)

(66) Voir ALLEN-SUTTON loc. cit.

Toutes ces molécules feront donc intervenir dans leur représentation des liaisons presque simples qui permettront d'expliquer favorablement les échanges observés.

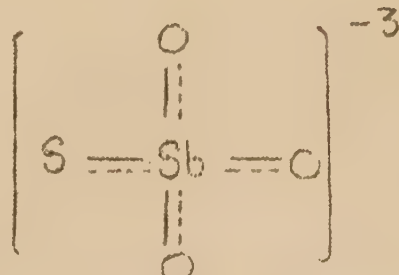
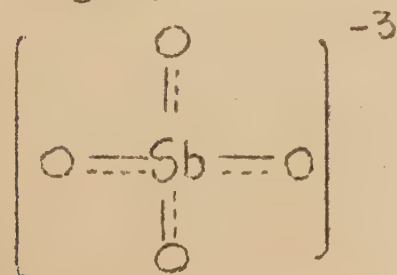
Seul d'autres phénomènes comme l'empêchement stérique, la stabilité des liaisons etc... joueront un grand rôle dans le cas du mécanisme d'une réaction ou l'on a observé qu'un échange faible ou même pas d'échange.

22/- Cas de l'orthoantimoiniate et du thioantimoiniate

Il ne semble pas qu'il existe de valeurs expérimentales donnant quelques indications sur ces 2 molécules dans la bibliographie néanmoins, dans une certaine mesure, il nous sera possible de faire une comparaison entre celles-ci et les ions des sulfates et des thiosulfates qui, probablement, diffèrent très peu au point de vue structure et stabilité dans l'étude des systèmes d'échange.

En conséquence, nous pourrions considérer l'ion des thioantimoiniates, comme dérivant de l'ion des orthoantimoiniates par substitution d'un atome de soufre à un atome d'oxygène dans cette dernière molécule.

Nous aurions alors les représentations qui sont données sur la fig. 65



pour l'ion des orthoantimoiniates pour l'ion des thioantimoiniat
Fig. 65

3°/- Cas du stibonytrithiosulfate -

Il ne semble pas non plus qu'il existe des valeurs expérimentales ou théoriques permettant d'illustrer cette molécule.

A priori, nous pourrions imaginer pour ce complexe, la structure représentée sur la fig. Cette molécule dériverait d'une hybridation octaédrique sp^3d^2 (fig. 66 et 67)

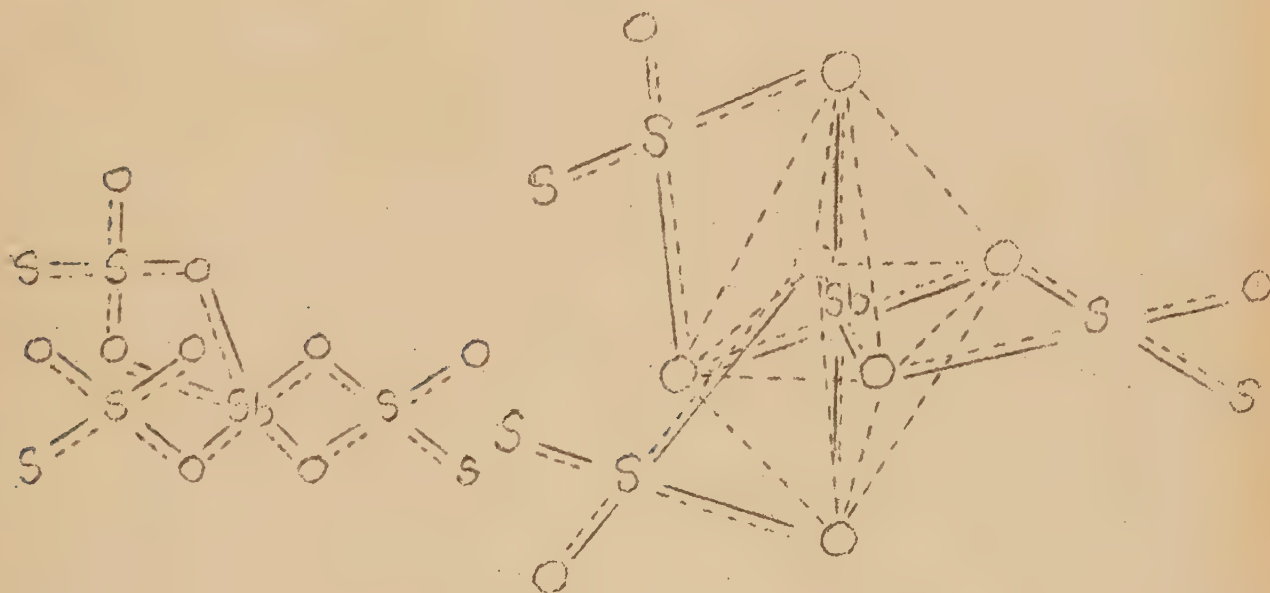


Fig. 66

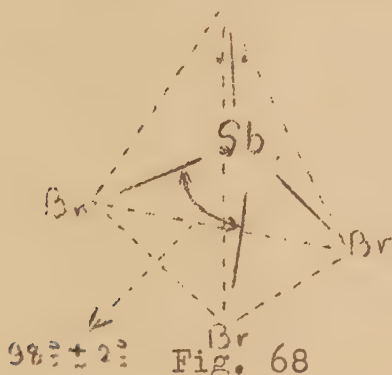
Fig. 67

B - Interprétation de nos résultats expérimentaux et relation avec des études faites sur des systèmes faisant intervenir l'atome d'antimoine -

1°/- Cas où l'atome d'antimoine n'intervient pas directement, on est alors en présence d'un système d'échange d'atomes extérieurs -

a) Système constitué par du tribromure d'antimoine et du brome libre -

D'après les résultats stéréochimiques mentionnés précédemment, nous pouvons représenter la molécule de tribromure d'antimoine par un tétraèdre comme le souligne la fig. 68.



Les 3 directions de liaison entre l'atome d'antimoine et les atomes de brome étant dirigées vers 3 sommets d'un tétraèdre au quatrième sommet aboutit perpendiculairement au plan formé par les 3 atomes de brome, la direction de localisation du doublet de non liaison de l'atome d'antimoine.

Pour expliquer les échanges observés dans les systèmes tribromure-brome, nous pourrions en utilisant la formule décrite ci-dessus imaginer l'un des mécanismes suivants :

) Premier mécanisme -

On peut supposer qu'il se forme une molécule complexe résultant de la réaction d'équilibre suivante :



(x) rappelons que le composé répondant à la formule Sb Br_5 a été préparé par action du brome sur l'hydrogène antimoné.
 Traité de Chimie Minérale - PASCAL - Tome IV Page 58 -

dans ces conditions, nous serions amené à penser que la réaction d'échange se ferait par un mécanisme de dissociation semblable à celui imaginé dans le cas de la réaction d'échange isotopique PCl_3/Cl_2 (pour plus de détails voir chapitre V).

Les résultats obtenus, conduisant à un échange rapide, nous permettent d'admettre que les liaisons Br - Sb dans le tri-bromure d'antimoine sont équivalentes et que les atomes de brome sont également réactifs. En conséquence, nous pouvons écrire 3 formes covalentes résonnantes ayant même énergie soit (fig.69)

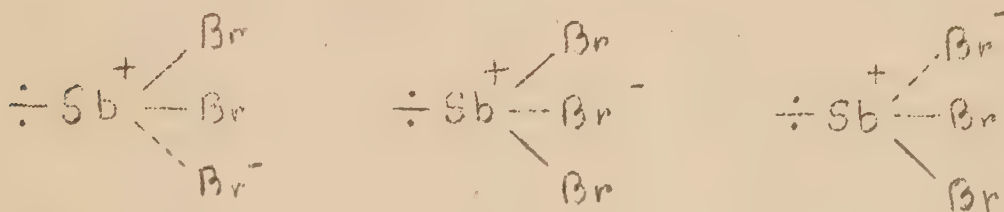


Fig. 69

) Deuxième mécanisme -

Un deuxième mécanisme peut nous permettre d'interpréter cet échange, celui-ci est représenté sur la fig. 70. Nous pouvons imaginer la formation d'un ion complexe intermédiaire à vie éphémère qui en se détruisant nous conduira aux deux molécules initiales ou l'activité se trouvera également répartie :

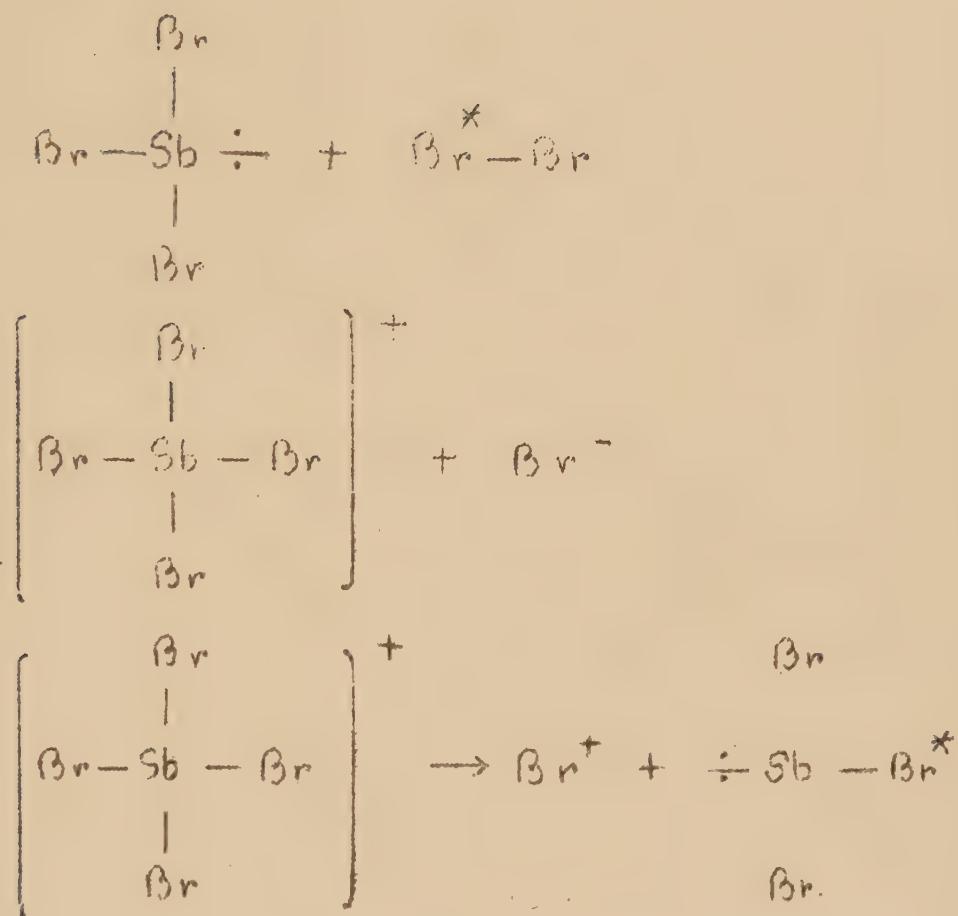


Fig. 70

b) Comparaison entre le système formé par du tribromure d'antimoine et du brome et celui formé par du triiodure d'antimoine et de l'iode -

Indépendamment de notre étude sur le système $\text{Br}_2/\text{Br}_3\text{Sb}$, il a été trouvé (69) un échange complet d'atomes d'iode entre la

molécule d'iode et le triiodure d'antimoine. Ce résultat est en plein accord avec notre travail et l'interprétation en est identique.

c) Conclusion -

Au point de vue expérimental il existe un très bon accord entre les résultats obtenus sur le système $\text{Br}_2/\text{Br}_3\text{Sb}$ et ceux obtenus sur le système $\text{I}_2/\text{I}_3\text{Sb}$.

A priori les mécanismes que l'on peut suggérer pour expliquer ces échanges font intervenir d'une part, un "mécanisme pardissociation"; c'est-à-dire par formation d'une molécule d'addition instable résultant de la réaction :



ou d'autre part, par formation d'un ion complexe instable.

2°/- Cas où l'atome d'antimoine intervient directement,
on est alors en présence d'un système d'échange
d'atomes centraux -

a) Système constitué par du tribromure d'antimoine et du
trichlorure d'antimoine -

En utilisant les formules décrites dans la stéréochimie des molécules de trihalogénures (se rapporter au paragraphe précédent), les phénomènes d'échange observés, dans ce système doivent faire intervenir des mécanismes tels que les suivants :

Nous pouvons imaginer la formation de composés intermédiaires suivant le processus décrit dans la figure 71.

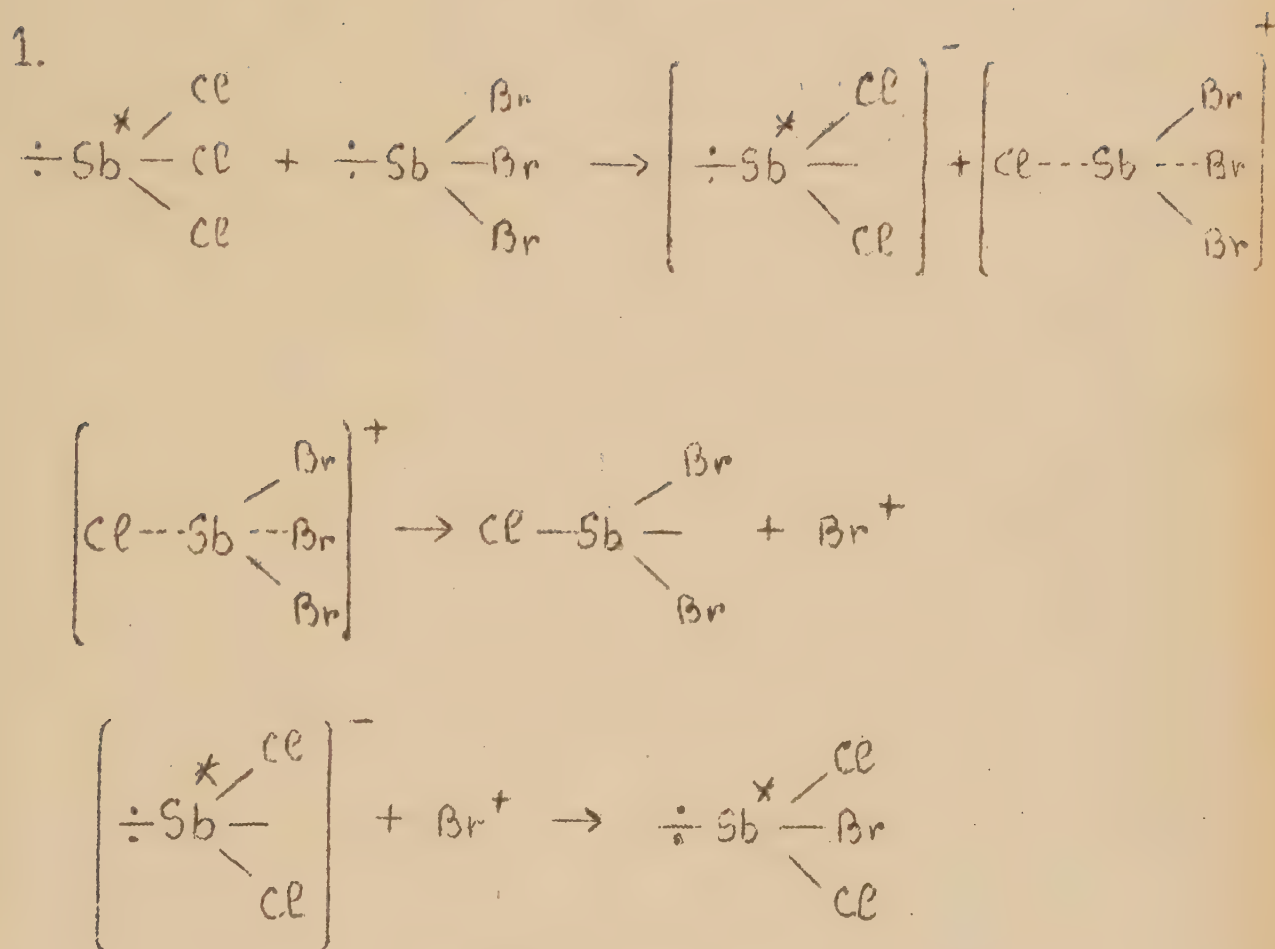
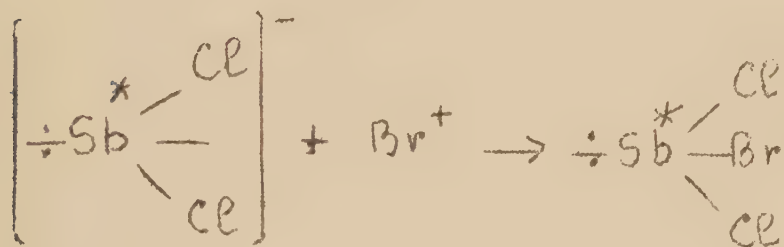
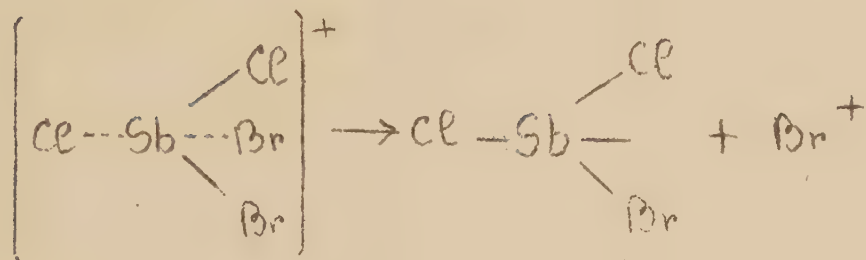
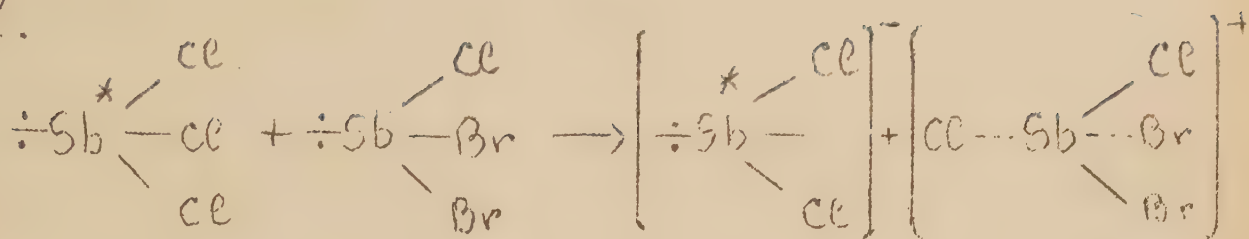


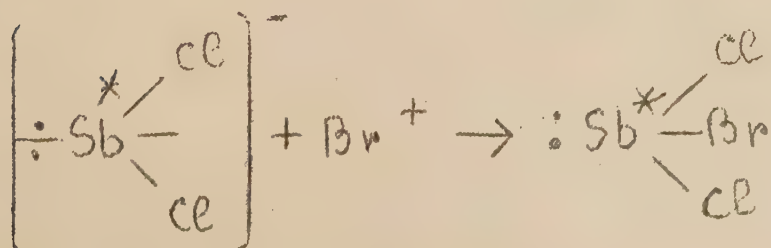
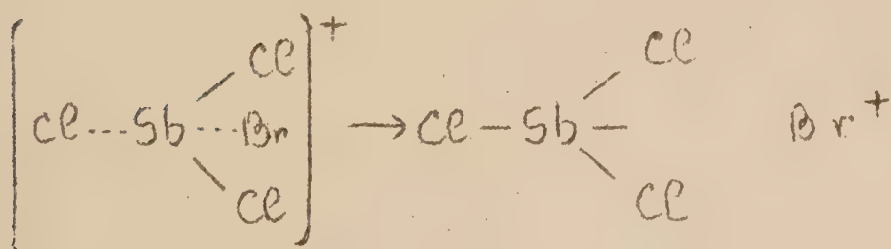
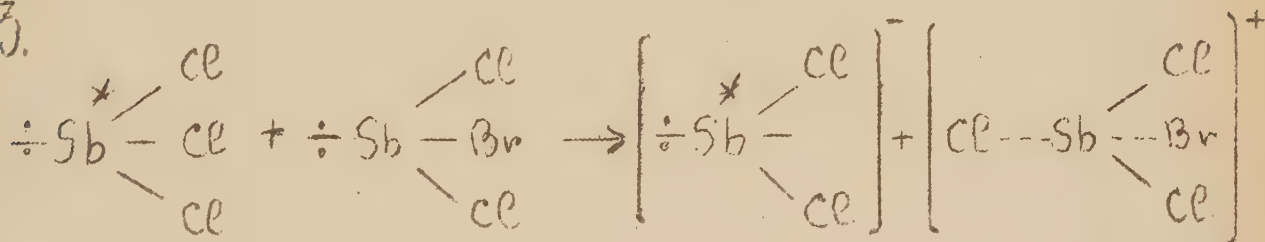
Fig. 71

Il est intéressant de noter que les schémas ne représentent qu'une partie du phénomène puisque le terme final, dans nos observations partent sur les 3 atomes d'halogènes, c'est-à-dire que nous devons avoir formation des molécules intermédiaires de la forme $\text{Cl}_2 \text{ Sb Br}$, Cl Sb Br_2 dont il est presque indispensable d'imaginer l'existence mais que nous ne pouvons isoler expérimentalement. Cela ne peut s'expliquer que si ces composés intermédiaires envisagés possèdent une vie éphémère, c'est-à-dire s'ils

2.



3.



sont nettement plus instables que les composés possédant 3 atomes du même halogène.

Cette instabilité peut d'ailleurs être expliquée à l'aide de la théorie de la mésomérie :

En effet, dans la série des formules mésomères représentant la molécule trichlorure d'antimoine, par exemple, il existe 3 formules importantes possédant la même énergie, ce sont (fig.72)

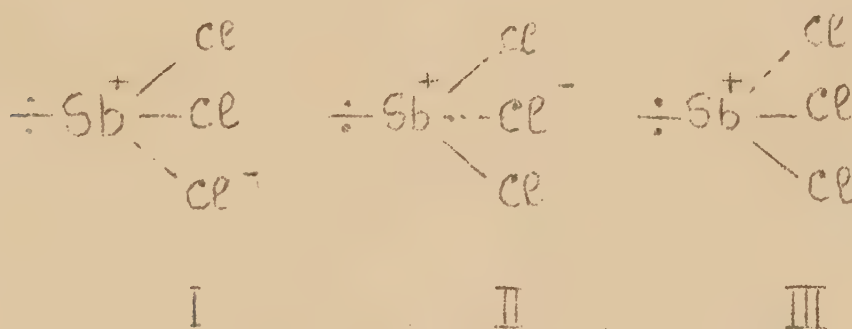


Fig. 72

Dans le cas d'un composé comme BrSbCl_2 , par exemple, les trois formules correspondantes deviennent (fig.73)

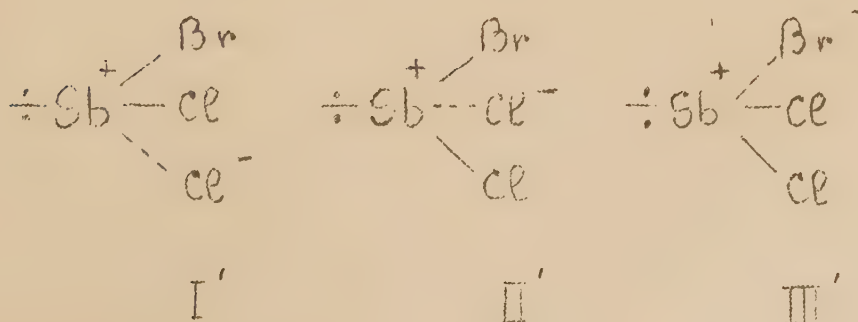


Fig.73

On voit aisément que l'énergie de la formule II' diffère de celle de la formule III' car l'électrovalence se trouve entre $\text{Sb}^+ \dots \text{Cl}^-$ dans II' tandis qu'elle est entre $\text{Sb}^+ \dots \text{Br}^-$ dans III', il n'y a donc maintenant que 2 formules d'énergie identiques les formules I' et II'.

Puisqu'on sait que l'énergie de résonance stabilisatrice des molécules croît avec le nombre des formules importantes de même énergie, on conçoit que les composés intermédiaires envisagées correspondants à de telles formules soient nettement moins stables que Cl_3Sb correspondant aux 3 formules isoénergétiques ci-dessus.

b) Système constitué par du trichlorure et du pentachlorure d'antimoine en solution chloroformique -

Le lent échange observé dans l'étude de cette réaction pourra faire intervenir un mécanisme par formation d'une molécule complexe intermédiaire instable. Bien que l'existence des deux électrons de non liaison dans la molécule de trichlorure favorise la formation de cette molécule, néanmoins cette dernière ne sera pas aisée en raison de l'introduction d'un facteur stérique. En effet, si nous examinons la structure de la molécule de pentachlorure d'antimoine, il ressort immédiatement que, dans celle-ci l'atome central d'antimoine est très protégé par les atomes de chlore et qu'en conséquence, cet effet stérique limitera la formation de la molécule complexe donc la vitesse de la réaction.

c) Système constitué par du trichlorure et du pentachlorure d'antimoine en solution chlorhydrique -

Comme nous l'avons signalé précédemment, Bonner a étudié l'échange des atomes d'antimoine dans le système constitué par du trichlorure et du pentachlorure d'antimoine en solution chlorhydrique concentrée.

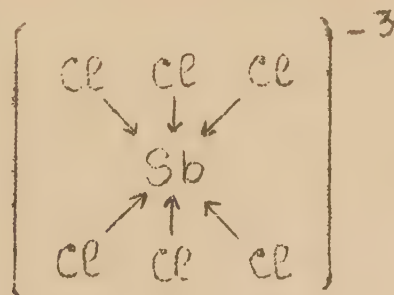
molécules d'/

Les connaissances que l'on a sur la chimie des/antimoine en solution chlorhydrique (6N) étant encore fort réduites, nous pouvons cependant comprendre le mécanisme de cette réaction d'échange en étudiant la structure probable des ions que renferment de telles solutions.

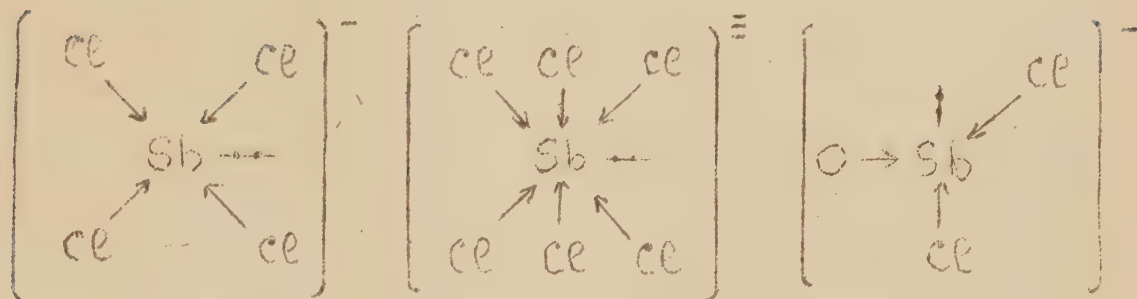
Considérons deux exemples possibles : Au point de vue polarographique (70) on admet l'existence de l'ion SbCl_6^- dérivant de Sb^{+5} (la préparation de l'acide SbCl_6H et les sels a d'ailleurs confirmé ce fait). En ce qui concerne l'ion dérivant de Sb^{+3} , la question est plus incertaine, mais on admet néanmoins l'existence des structures SbCl_4^- ou SbCl_6^{-3} en n'excluant pas la présence de l'ion SbOCl_2^- .

Nous aurons donc, en solution chlorhydrique 6N, la présence des structures ioniques suivantes (fig.74)

Fig. 74



correspondant à l'antimoine pentavalent.



correspondant à l'antimoine trivalent

Fig. 74

Pour simplifier notre raisonnement, nous pourrions admettre l'existence probable de l'ion SbCl_6^- et l'ion SbCl_4^- dans les solutions d'antimoine trivalent et pentavalent, dans ces conditions nous pourrions facilement montrer théoriquement, que l'échange d'atomes d'antimoine entre ces 2 ions est plus difficile que l'échange d'atomes d'antimoine entre 2 molécules comme Cl_3Sb et Br_3Sb .

En effet, l'ion SbCl_4^- peut être considéré comme dérivant d'un état d'hybridation tétraédrique de la forme sp^3 . Cependant aux quatres directions de valence $\text{Sb} \rightarrow \text{Cl}$ doit s'ajouter une direction de localisation pour le doublet de non liaison de l'antimoine, comme le souligne la figure suivante (Fig.75).

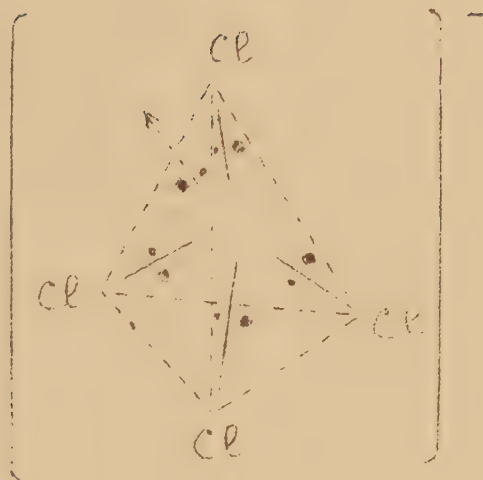


Fig. 75

En ce qui concerne l'ion SbCl_6^- , il dérive probablement d'un état d'hybridation octaédrique de la forme sp^3d^2 (fig.76)

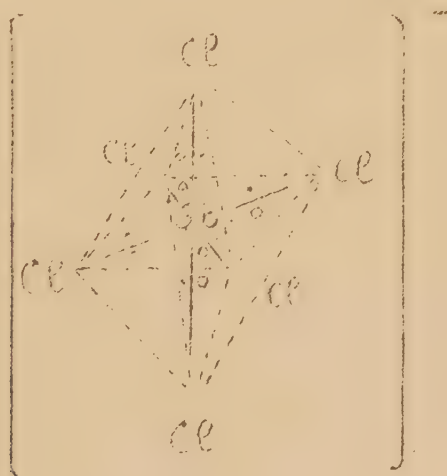


Fig. 76

En résumé, nous aurons pour ces 2 ions, les représentations suivantes (fig. 77).

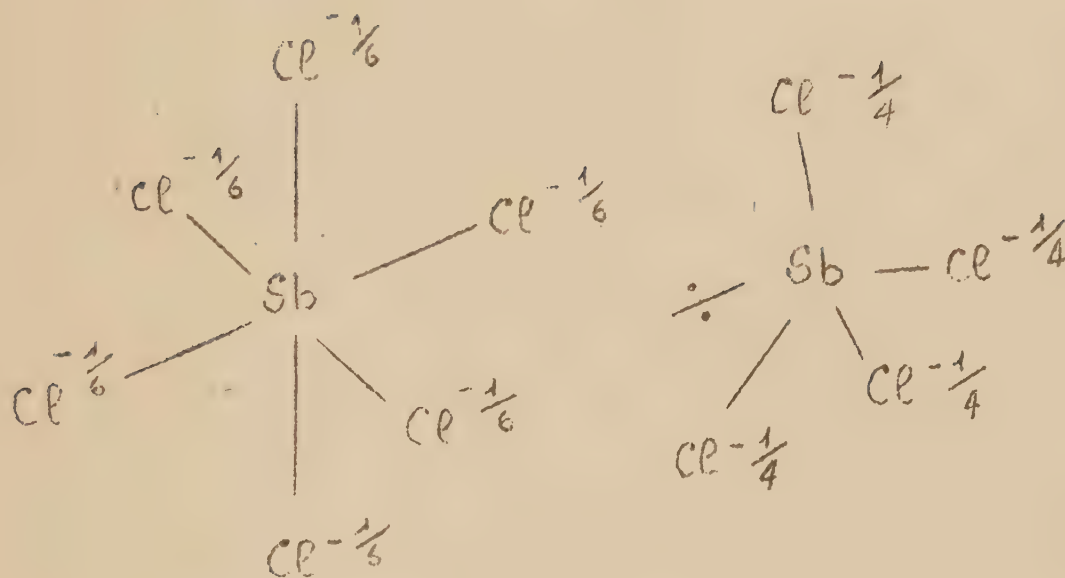


Fig. 77

Dans ces ions complexes, comme on le voit ci-dessus l'atome d'antimoine est très protégé (en effet, dans chaque ion, l'atome central d'antimoine est presque complètement dissimulé par les atomes de chlore, ce qui limite, inévitablement la possibilité de formation d'un composé intermédiaire).

De plus, il n'y a pas d'électrons non occupés à des liaisons dans l'ion $SbCl_6^-$ et le doublet de non liaison de l'ion $SbCl_4^-$ est difficilement accessible en raison de l'encombrement stérique. Néanmoins, pour interpréter cet échange l'auteur à suggéré la formation du complexe intermédiaire de la forme (fig.78).

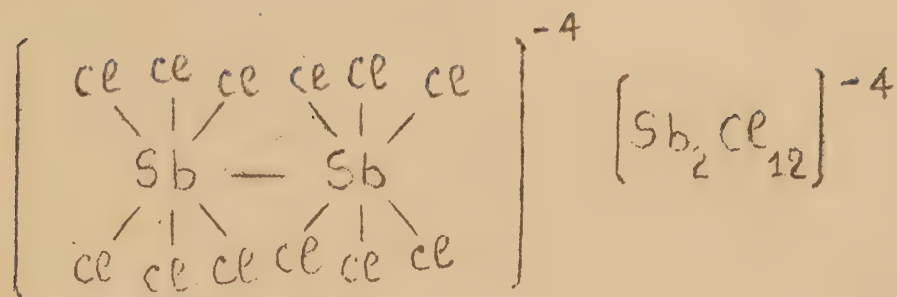


Fig. 78

obtenu de la manière suivante (fig.79)

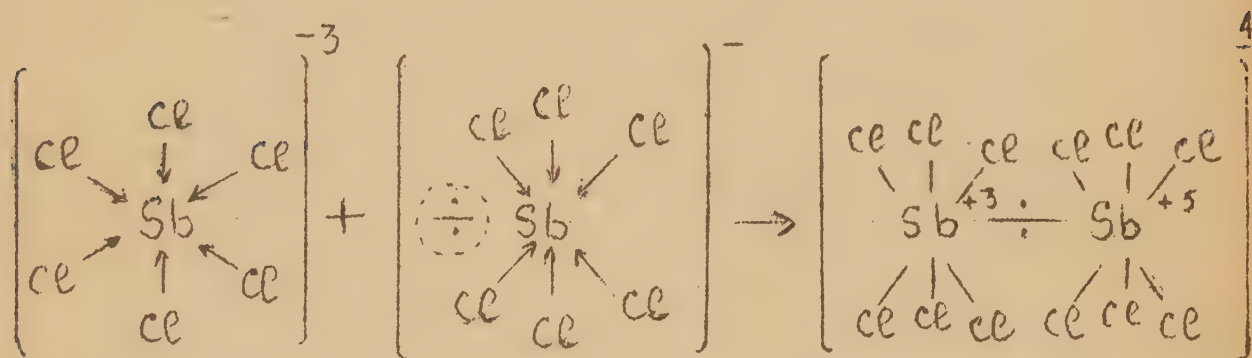


Fig. 79

Par ailleurs, on aurait quelques données sur l'existence de l'ion complexe $(\text{Sb}_2 \text{Cl}_{12})^{-4}$, ce complexe ne serait pas le complexe actif de la réaction d'échange, il existerait une autre forme présente, dans le même état d'oxydation, à de très faibles proportions qui, de ce fait, diminuerait la vitesse d'échange (ce phénomène a déjà été observé dans l'étude du système constitué par les ions Sn^{+2} et les ions Sn^{+4} , en solution chlorhydrique, ou l'on observerait bien la formation d'un complexe coloré, mais néanmoins la vitesse de la réaction d'échange était relativement

lente)(71).

C - Conclusions sur les systèmes constitués d'une part, par du trichlorure et du tribromure d'antimoine et, d'autre part, par du trichlorure et du pentachlorure d'antimoine, en solution chloroformique et par du trichlorure et du pentachlorure d'antimoine en solution chlorhydrique -

Il ressort des considérations précédentes les conclusions suivantes :

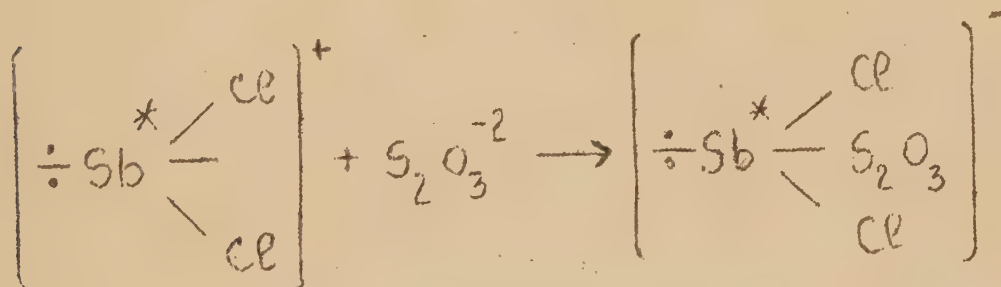
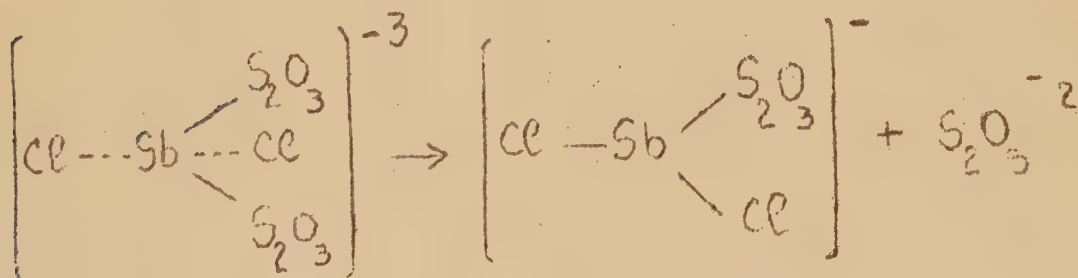
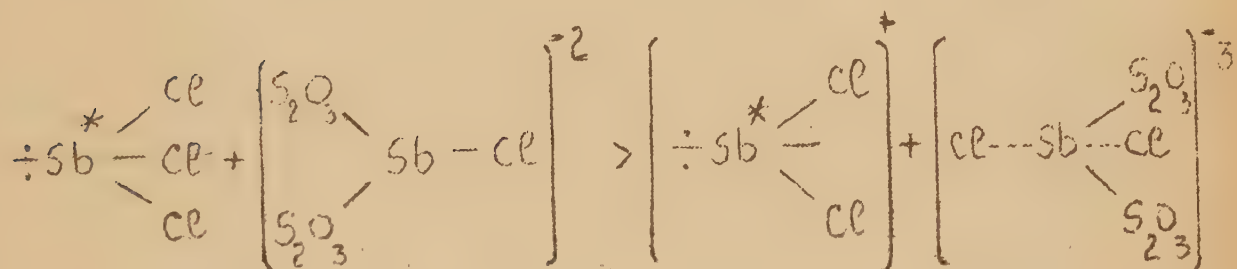
α - L'échange complet d'atomes d'antimoine observé dans le système constitué par le tribromure et le trichlorure d'antimoine peut s'interpréter en imaginant le mécanisme de la formation de molécules intermédiaires de la forme Cl Sb Br_2 ou $\text{Cl}_2 \text{ Sb Br}$.

β - L'échange lent d'atomes d'antimoine, observé entre le trichlorure et le pentachlorure d'antimoine en solution chloroformique fera intervenir, bien que des électrons non occupés existent sur la molécule de trichlorure un facteur stérique dû au fait que dans la molécule de pentachlorure l'atome central d'antimoine se trouve dissimulé derrière 5 atomes de chlore.

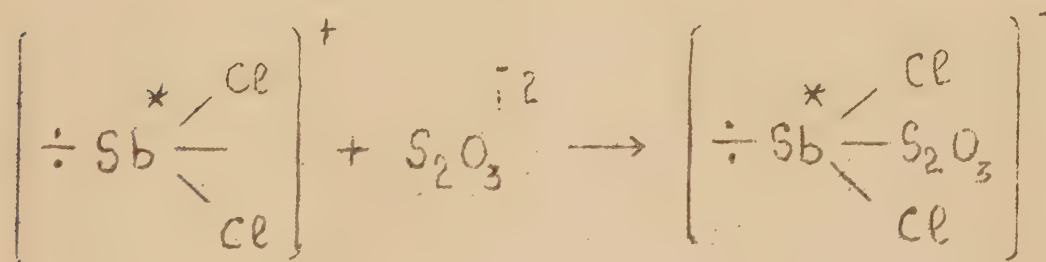
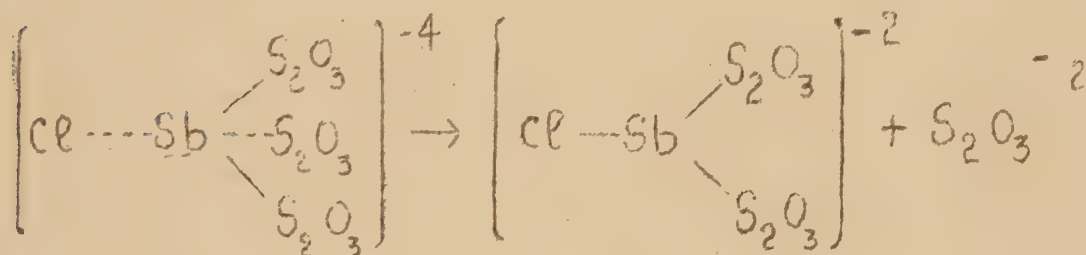
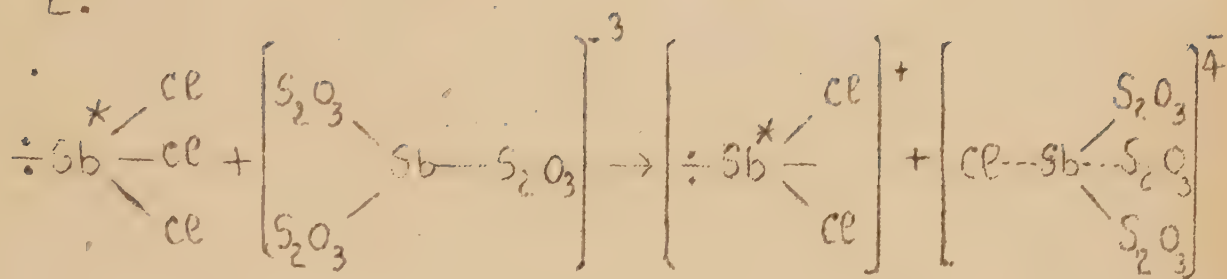
γ - L'échange lent d'atomes d'antimoine, observé entre le trichlorure et le pentachlorure d'antimoine en solution chlorhydrique peut s'interpréter en tenant compte :

1) de la dissimulation de l'atome d'antimoine, dans le système $\text{Sb}^{+5}/\text{Sb}^{+3}$ ou interviennent des structures ioniques de la forme $(\text{Sb Cl}_6)^-$ et $(\text{SbCl}_4)^-$

2) de l'existence d'électrons non occupés à des liaisons dans l'ion $(\text{SbCl}_6)^-$ et enfin de l'accès d'approche difficile du doublet de non liaison dans l'ion $(\text{SbCl}_4)^-$



2.



etc. etc....

Fig. 80

C - Afin de tirer une conclusion générale sur les systèmes d'échange ou intervient l'atome d'antimoine, il nous semble nécessaire de dire quelques mots sur des études faites sur les systèmes ci-dessous.

a) Système constitué par l'ion des orthoantimoiniates et l'ion des thioantimoiniates -

Si nous comparons ce système dans lequel il n'a pas été trouvé d'échange au système constitué par l'ion des sulfates et

l'ion des thiosulfates, ce dernier n'échangeant pas non plus et si nous admettons une similitude entre ces 2 systèmes, il nous sera facile d'interpréter le non échange observé entre $(\text{SbO}_4)^{-3}$ et $(\text{S SbO}_3)^{-3}$ en utilisant les mêmes arguments que dans le cas des ions $(\text{SO}_4)^{-2}$ et $(\text{SSO}_3)^{-2}$, c'est-à-dire la grande stabilité de l'ion $(\text{SbO}_4)^{-3}$ lié à sa grande symétrie (pour plus de détails se reporter à l'échange $\text{SO}_4^{-2}/\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ chapitre III)

b) Système constitué par l'ion $(\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3)^{-3}$ et le trichlorure d'antimoine -

L'échange observé dans ce système peut s'interpréter, a priori, par un simple transfert des groupements $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ entre les deux molécules comme le montre la figure 80.

Comme dans le cas de l'échange $\text{Sb}^{+3}/\text{Sb}^{+5}$ la réaction globale portera sur les trois groupements $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ et il ne sera pas possible de mettre en évidence la formation des composés intermédiaires de la forme $\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)\text{Cl}_2$; $\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{Cl}$.

L'instabilité mésomérique résultant du transfert d'un premier atome de chlore facilitera le second et ainsi de suite jusqu'à ce que la réaction portant sur les trois groupements S_2O_3^{-} soit effectuée.

Cette instabilité peut-être mise en évidence en considérant les formules mésomères rassemblées sur la fig.81.

Pour le trichlorure, nous aurons les formules suivantes :

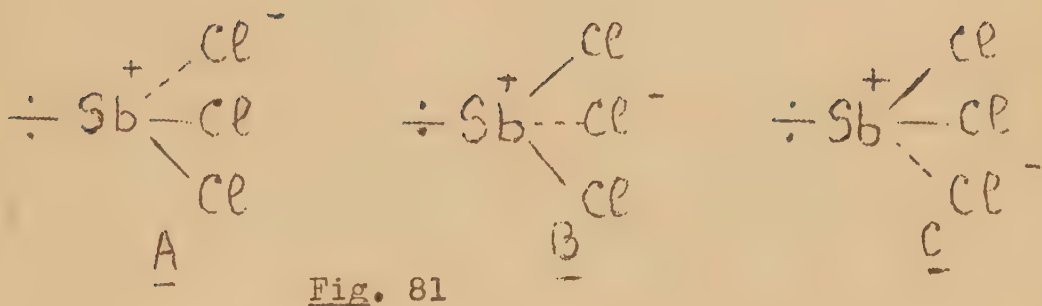


Fig. 81

pour le complexe de la forme $\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)\text{Cl}_2$

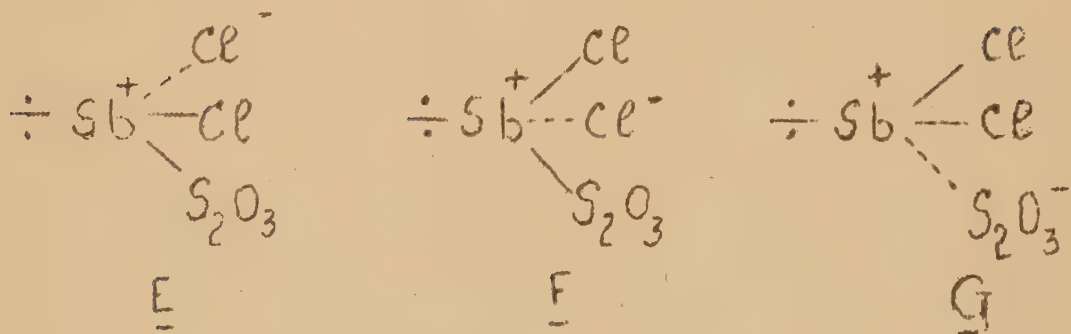


Fig. 81

Si nous examinons les formules ci-dessus nous voyons aisément qu'avant la réaction nous avons la série des 3 formules isoénergétiques A.B.C. correspondant à Cl_3Sb . Lors d'un premier transfert, nous aurons une molécule complexe de la forme $\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)\text{Cl}_2$ qui correspond à 3 formules isomères dans lesquelles nous n'avons plus que deux formules isoénergétiques E et F. donc un système moins stable que le précédent, ce qui entraînera un second transfert rendant le système encore plus instable et enfin un troisième.

VI - CONCLUSIONS GENERALES -

En conclusion, sur l'étude des réactions d'échange faisant intervenir l'atome d'antimoine, il a été observé :

1^o/- un échange facile d'atomes d'halogène dans les systèmes constitués par

$\text{Br}_3 \text{ Sb} / \text{Br}_2$ en milieu sulfocarboné à 50° en 1 heure.

$\text{I}_3 \text{ Sb} / \text{I}_2$ dans le pentane à 37° en 20 minutes

- dû à la formation d'un composé d'addition résultant de la réaction :



- ou à la formation d'un complexe intermédiaire instable

2^o/- un échange facile d'atomes d'antimoine dans les systèmes constitués par

$\text{Br}_3 \text{ Sb} / \text{Cl}_3 \text{ Sb}$ par voie sèche à 225°

$(\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3)^{-3} / \text{Cl}_3 \text{ Sb}$ en solution chlorhydrique 2N à 17°

- dû à la formation de composés internes instables résultant d'une instabilité mésomérique.

3^o/- un échange difficile d'atomes d'antimoine dans le système constitué par

$\text{Cl}_3 \text{ Sb} / \text{Cl}_5 \text{ Sb}$ en milieu chlorhydrique concentré à 25°

- dû à un transfert d'atomes non aisé, résultant d'un encombrement stérique dans des ions de la forme $(\text{SbCl}_6)^{-}$ et $(\text{SbCl}_4)^{-}$ ions probables en solution chlorhydrique concentré.

$\text{Cl}_3\text{Sb}/\text{Cl}_5\text{Sb}$ en milieu chloroformique à 41°

dû, bien que des électrons non occupés existent dans la molécule de Cl_3Sb , à un encombrement stérique dans la molécule de Cl_5Sb .

4°/- pas d'échange d'atomes d'antimoine dans le système constitué par

$\text{SbO}_4^{-3}/\text{SSbO}_3^{-3}$ en milieu aqueux à température ambiante dû à la grande stabilité de l'ion des orthoantimoiniates comparable à l'ion des sulfates.

CHAPITRE HUITIEME

CONCLUSION - RESUME

Grâce à la méthode des indicateurs radioactifs, nous avons étudié le mécanisme des deux réactions chimiques, ainsi que certains phénomènes d'échange isotopique.

Nous avons utilisé le radiosoufre ^{35}S pour étudier le mécanisme de la réaction de l'anhydride sulfurique sur le bichlorure de soufre :



et de la réaction de la chlorhydrine sulfurique sur le bichlorure de soufre :



Avec ce même radioélément, nous avons étudié des phénomènes d'échange isotopique d'atomes de soufre dans les systèmes constitués par :

d'une part : 1^o la molécule de chlorure de thionyle et la molécule d'anhydride sulfureux,

2^o la molécule de chlorure de thionyle et la molécule de bichlorure de soufre,

3^o la molécule d'anhydride sulfureux et la molécule de bichlorure de soufre.

et d'autre part :

- 4^e le soufre colloïdal et l'ion des thiosulfates,
- 5^e le soufre colloïdal et l'ion des sulfates,
- 6^e l'ion des sulfates et l'ion des thiosulfates.

Toujours dans le domaine des réactions d'échange, nous avons étudié :

1^o/- l'échange d'atomes de brome dans le système renfermant la molécule de brome et la molécule de tétrabromure de sélénium,

2^o/- l'échange d'atomes de phosphore dans le système renfermant la molécule de phosphore P_4 et la molécule de trichlorure de phosphore.

3^o/- l'échange d'atomes d'arsenic dans le système constitué par la molécule de trichlorure et la molécule de tribromure d'arsenic,

4^o/- l'échange d'atomes de brome dans le système constitué par la molécule de brome et la molécule de tribromure d'antimoine.

5^o/- l'échange d'atomes d'antimoine dans le système constitué par :

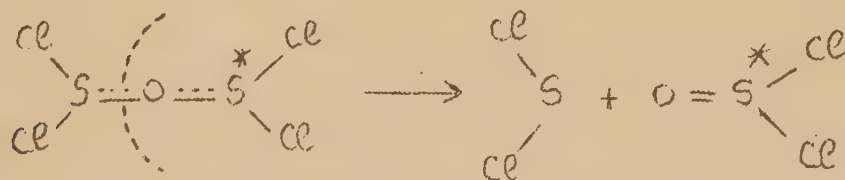
- a) la molécule de tribromure et la molécule de trichlorure d'antimoine.
- b) la molécule de trichlorure et la molécule de pentachlorure d'antimoine en solution chloroformique.

Nous avons interprété et replacé dans le cadre de tous les faits connus, les divers résultats obtenus, puis nous nous sommes efforcés de donner une synthèse générale qualitative des différents résultats.

Nous noterons, en particulier, les points suivants, dans l'étude des phénomènes d'échange concernant des molécules telles que SCl_2 , SOCl_2 , des ions tels que $\text{S}^{2-}\text{O}_3^{2-}$ etc.. nous avons observé des échanges d'atomes :

1 - Soit dans les cas où un transfert d'atomes aisé, était possible -

Il semble que ce soit le cas, par exemple, de la réaction d'échange d'atomes de soufre dans le système constitué par la molécule de chlorure de thionyle et la molécule de bichlorure de soufre, où l'échange observé semble se faire par un simple trans-
transfert d'un atome d'oxygène de la molécule SOCl_2 à la molécule SCl_2



Ce point mérite, d'ailleurs, une attention toute particulière puisqu'il semble que c'est aussi cette interprétation qui interviendrait pour expliquer le mécanisme des réactions chimiques étudiées, par exemple dans la réaction $\text{SO}_3 + \text{SCl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{SOCl}_2$ on aurait le mécanisme suivant :



en effet, nous avons observé qu'environ 80 % des atomes de soufre du SOCl_2 provenaient du bichlorure de soufre, ce qui peut s'expliquer par un transfert d'atomes d'oxygène de la molécule SO_3 à la molécule SCL_2 .

2 - Soit dans le cas où le système étudié contenait une molécule dissymétrique ou conduisait à la formation d'un complexe intermédiaire dissymétrique -

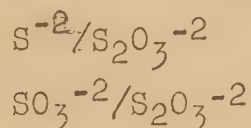
a) Molécule dissymétrique : Dans les molécules dissymétriques, une cause générale de diminution de la stabilité intervient et peut s'expliquer par la Théorie de la Mésonérie. En effet, on sait que l'énergie stabilisatrice des molécules croît avec le nombre des formules importantes de même énergie. On conçoit alors qu'un composé comme l'ion des thiosulfates $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$, qui résulte du remplacement d'un atome d'oxygène par un atome de soufre dans l'ion des sulfates, correspondant à trois formules isoénergétiques soit moins stable qu'un composé comme l'ion des sulfates SO_4^{-2} correspondant à 4 formules isoénergétiques.

On peut éventuellement ajouter une cause locale d'instabilité en constatant, par exemple, que la liaison S-S dans $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ est moins stable que la liaison S-O dans SO_4^{-2} parce que l'énergie de liaison S-S est plus faible que celle de la liaison S-O.

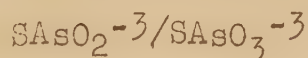
Ce sera le cas des réactions d'échange faisant intervenir des dérivés thio.

Par exemple, il a été observé :

- des échanges d'atomes de soufre dans les systèmes :



- des échanges d'atomes d'arsenic dans les systèmes :

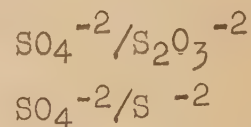


tandis que dans les systèmes faisant intervenir des ions ou molécules symétriques (donc avec un plus grand nombre de formules isoénergétiques) nous n'observons pas d'échange.

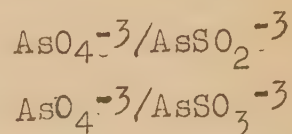
C'est le cas par exemple, de tous les échanges faisant intervenir les ions tels que SO_4^{-2} , AsO_4^{-3} , SbO_4^{-3} etc... où leur grande symétrie leur confère une grande stabilité

Par exemple, il n'a pas été observé :

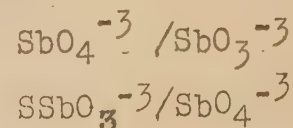
- d'échange d'atomes de soufre dans les systèmes



- d'échange d'atomes d'arsenic dans les systèmes



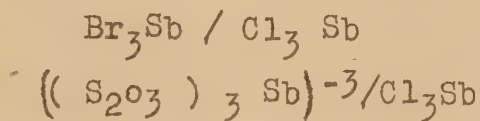
- d'échange d'atomes d'antimoine dans les systèmes



b) Complexe intermédiaire dissymétrique

Dans le cas de la formation des composés intermédiaires dissymétriques, cette même cause d'instabilité explique pourquoi ledit composé intermédiaire n'est généralement pas isolable et peut permettre des phénomènes d'échange. C'est en particulier le cas des réactions d'échange suivantes :

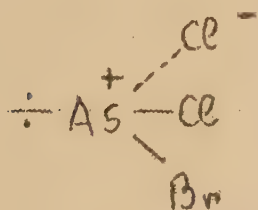
- échange d'atomes d'antimoine dans les systèmes :



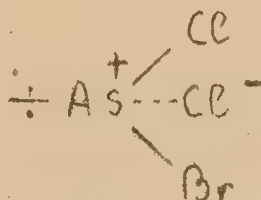
- échange d'atomes d'arsenic dans le système $\text{Br}_3\text{As} / \text{Cl}_3\text{As}$

Dans toutes ces réactions, on a observé un échange d'atomes centraux, ce que nous avons expliqué par la formation de molécules complexes de la forme, par exemple $\text{Br Cl}_2\text{As}$, non isolables.

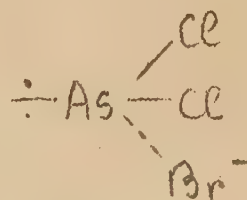
On voit alors aisément qu'à chaque molécule complexe correspondent 3 formules mésomères, dont 2 seulement sont isoénergétiques (I,II), par exemple pour $\text{Br Cl}_2\text{As}$, nous pourrions avoir les formules suivantes :



I

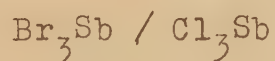


II



III

Cet effet diminuera l'énergie de stabilisation et confèrera au système un fort caractère d'instabilité dans une forte probabilité pour que ce dernier échange aisément. C'est ce que nous avons montré dans le cas de l'échange d'atomes centraux dans les systèmes



- 171 -

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

PROGRES RECENTS DE L'AUTOHISTORADIOGRAPHIE

Vu et approuvé

Paris, le 7 juin 1951

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris.

ERRATA

- Lire AsS_3^{-3} au lieu de AsSO_2^{-3}
aux pages 6 ligne 25, de la table des
7 ligne 14 matières,
110 dans la fig. 53 dans la représen-
tation de l'ion des thioarsénites,
168 lignes 8 - 19.
- Lire "réaction (A)" au lieu de "(B)"
page 10, dernière ligne.
- Lire S^*Cl_2 au lieu de SCl_2 page 13 ligne 5.
- Lire "bichlorure de soufre" au lieu de "chlorhydrine
sulfurique", page 22, ligne 3.
- Lire "trichlorure" au lieu de "trichlore", page 93, ligne 4.
- Ajouter un atome de phosphore dans la représentation tétra-
édrique de POCl_3 page 93, fig. 47.
- Lire "échange d'atomes de chlore entre le trichlorure..."
page 99, ligne 8.
- Mettre un point après "précipitation totale" et lire "Par
addition d'ammoniaque..."
page 104, ligne 19.
- Supprimer les crochets et la charge à la molécule AsBr_2Cl
page 115, ligne 2.
- Lire "l'échange d'atomes" au lieu de "l'absence d'échange..."
page 118, ligne 2.
- Lire "on obtient ainsi" au lieu de "aussi".
- Lire "orthoantimoniante" au lieu de "orthoantimoiniate",
"thioantimoniante" au lieu de "thioantimoiniate"
pages 138, lignes 15, 16, 18
143, lignes 8, 17, 23
160, lignes 10, 11
164, ligne 7.
- Lire "stibonotriithiosulfate" au lieu de "stibonitriithiosulfate"
pages 138, ligne 21
139, ligne 8
144, ligne 1.
- Lire "substitution d'atomes de soufre aux atomes d'oxygène"
page 143, ligne 17.
- Lire SbS_4^{-3} au lieu de SSbO_3^{-3} : pp. 143, fig. 65; 161, ligne
4; 164, ligne 6; 168, dernière ligne.
- Ajouter un "Sb" dans la représentation de l'ion SbCl_6^-
page 155, fig. 75.

